Ueber das anodische Verhalten des Jodes, Arsens und Antimons.

Von

Siegfried Berberich

aus Hanau.

Ueber das anodische Verhalten des Jodes, Arsens und Antimons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, II. Sektion,

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt am 6. Februar 1913 von

Siegfried Berberich
aus Hanau.

München 1913.
Druck von L. Baeck & Co.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität München, das unter der Leitung des kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Herbst 1911 bis zum Frühjahr 1913 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. A. Heiduschka und Herrn Dr. H. Knessner, die mir auch bei deren Ausführung in liebenswürdiger Weise mit ihrem Rate zur Seite standen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Paul und Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. A. Heiduschka sowie Herrn Dr. H. Kuessner meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, das sie meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszudrücken.

Meinen lieben Eltern in

Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0148

Einleitung.

D. Reichinstein[1]) beschreibt in seiner Arbeit über „die elektromotorische Wirksamkeit“ einige Versuche, die er über das anodische Verhalten des Jodes angestellt hat. Dabei stellt er im wesentlichen die Bedingungen für die anodische Löslichkeit des Jodes fest. Er hat nachgewiesen, daß Jod fünfwertig, unter Bildung von Jodsäure in Lösung geht. Ebenso fand er, daß eine Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten, sowie eine Herabsetzung der Stromstärke die Ausbeute vermehrt. Da es ihm aber nur auf die Wertigkeit des in Lösung gehenden Jodes ankam, beobachtete er nur die stärkere oder schwächere Gasentwickelung an der Anode und suchte so den Punkt, wo das Jod als Jodsäure quantitativ in Lösung geht. Er ist der Meinung, daß auf diese Weise die Jodsäure am leichtesten hergestellt werden kann und zwar chemisch rein.

Diese Arbeit gab mir die Anregung, zunächst das anodische Verhalten des Jodes näher, das heißt quantitativ, sowie das anodische Verhalten des Arsens und Antimons qualitativ und quantitativ zu untersuchen.

Für die quantitativen Aufklärungen der Reactionen müssen wir uns vor allem die Vorgänge, die an der Anode stattfinden können, vor Augen führen.

Der dort auftretende Sauerstoff, kann entweder gasförmig entweichen oder chemisch in Aktion treten, indem er einmal das Element, aus dem die Anode besteht, oxydiert oder den Elektrolyten. Für die vorliegenden Untersuchungen kommt nur der eine Vorgang in Betracht: wir müssen wissen wieviel Sauerstoff zur Oxydation der Anode verbraucht wird.

[1]) Dissertation, Leipzig 1908.

Diese Sauerstoffmenge läßt sich folgendermaßen feststellen: Schickt man einen elektrischen Strom durch ein Kupfervoltameter, das hinter die Versuchszelle geschaltet ist, so verhält sich nach dem Faraday'schen Gesetze die zur Anode transportierte Sauerstoffmenge, die teils zur Bildung gasförmigen Sauerstoffs, teils zur Oxydation des die Anode bildenden Elementes verwandt wird, zu der auf der Kathode des Kupfervoltameters niedergeschlagenen Kupfermenge, wie das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs zu dem des Kupfers. Es sei a die Menge des Kupfers und b die Menge des Sauerstoffs in Milligrammen ausgedrückt; für die Aequivalentgewichte, sowie für Atom- und Molekulargewichtszahlen setzen wir im Folgenden die chemischen Zeichen und Formeln, also z. B. O = 16,00. Dann verhält sich:

$$b : a = \frac{O}{2} : \frac{Cu}{2}.$$

oder

$$b = \frac{a \cdot O}{Cu}.$$

Werden nun von dieser gesamten Sauerstoffmenge x Prozent zur Oxydation der Anode verbraucht, so beträgt diese Sauerstoffmenge:

$$\frac{a \cdot O}{Cu} \cdot \frac{x}{100} \text{ Milligramm.}$$

Wenn wir nun z. B. den ersten Fall, das Verhalten der Jod-Anode ins Auge fassen, so sind hierbei folgende Erwägungen zu machen: Die Bildung von Jodsäure aus Jod erfolgt nach der stöchiometrischen Umsetzung:

$$2\,J + 5\,O + H_2O = 2\,HJO_3$$

Nach dieser Formel entsprechen also fünf Atomgewichten Sauerstoff zwei Molekulargewichte Jodsäure; der Sauerstoffmenge $\frac{a \cdot O}{Cu} \cdot \frac{x}{100}$ infolgedessen $\frac{a \cdot O}{Cu} \cdot \frac{x}{100} \cdot \frac{2\,HJO_3}{5\,O}$ Milligramm Jodsäure.

Bezeichnet man die analytisch gefundene Jodsäuremenge mit c, so erhält man also:

$$c = \frac{2\,HJO_3 \,.\, O \,.\, x \,.\, a}{100 \,.\, O \,.\, 5 \,.\, Cu}$$

oder vereinfacht:

$$c = \frac{HJO_3 \,.\, a \,.\, x}{Cu \,.\, 250}$$ Milligramm Jodsäure.

Für den anodischen Vorgang ist nun aber nicht c (die absolute Menge der gebildeten Jodsäure), sondern x, der Prozentsatz Sauerstoff, der zur Jodsäurebildung verbraucht wird, charakteristisch. Nach obiger Gleichung ergibt sich dann diese Größe:

$$x = \frac{250}{HJO_3} \,.\, Cu \,.\, \frac{c}{a}$$

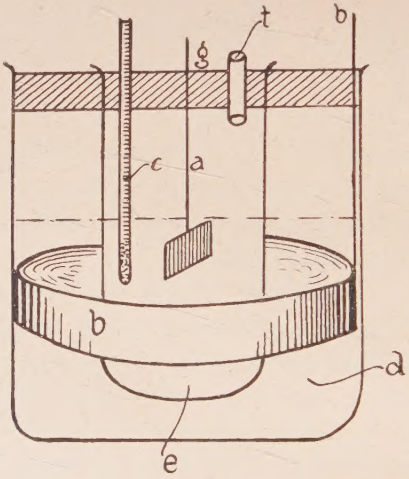
(c — die gefundene Menge Jodsäure in Milligrammen,
a — das ausgeschiedene Kupfer in Milligrammen,
x — der zur Jodsäurebildung verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des Insgesamtgebildeten.)

$$Cu = 63{,}60 \quad HJO_3 = 175{,}98.$$

Nach dem gleichen Schema lassen sich auch für Arsen und Antimon zur Berechnung des anodischen Sauerstoffes die Grundformeln aufstellen. Allerdings werden bei Arsen und Antimon die Verhältnisse komplicierter, weil dort die Art der auftretenden Oxydationsprodukte wesentlicher ist und dort das Verhältnis der entstehenden arsenigen Säure und Arsensäure, resp. antimoniger Säure und Antimonsäure das Interesse in größerem Maße beansprucht.

Das anodische Verhalten des Jodes.

Das Electrolysiergefäss, in dem ich die Versuche vornahm, hatte folgende Anordnung:



In dieser Zeichnung bedeutet:

a. die Jodelectrode
b. die Nickelkathode
c. das Thermometer
d. die Schwefelsäure $^{3n}/_{1}$
e. die Tonzelle
f. eine Glasröhre
g. einen Korkstopfen.

Das Ganze stand in einem Thermostaten.

Reinstes Jod wurde zweimal umsublimiert.

Als Elektrode wurde ein Platinblech von genau zwei Quadratzentimeter Oberfläche und ein Millimeter Dicke verwandt, das noch mit Platinmoor überzogen wurde, um ein Herabbrechen der Jodschicht zu verhindern.

Diese wurde so hergestellt, dass man das Jod auf die Elektrode brachte und nun mit einem erwärmten Glasstabe solange walzte, bis das Jod eine glatte Oberfläche hatte. Zur Herstellung einer gleichmässigen Oberfläche, lässt sich natürlich ein Platinnetz nicht verwenden, wie es Reichinstein verwandt hat.

Die Kanten wurden von Jod befreit, um einen gleichmässigen Angriff von allen Seiten zu ermöglichen, nicht um eine Elektrolyse überhaupt möglich zu machen: auch wenn die Elektrode vollkommen dicht mit Jod überzogen ist, leitet sie nicht nur den Strom, sondern es bildet sich auch Jodsäure.

Als Elektrolyt wurde dreifach äquivalent normal Schwefelsäure verwandt.

Die Untersuchungen wurden zunächst bei konstanter Stromstärke von hundert Milliampère gemacht, bei zehn Volt Spannung. Zur genaueren Messung der Elektrizitätsmenge wurde ein Kupfervoltameter hinter das Element geschaltet. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, tauchte die ganze mit Jod überzogene Elektrode in den Elektrolyten ein.

Nach der Elektrolyse ist die Schwefelsäure im Anodenraum etwas gelblich gefärbt, was wohl daher kommen mag, dass sich Spuren von Jod während der Elektrolyse gelöst haben.

Theoretisch könnte jedoch neben Jodsäure auch unterjodige Säure entstehen und die unterjodige Säure würde folgendermassen in Jod und Jodsäure in saurer Lösung zerfallen: [2])

$$3\,HJO = 2\,HJ + HJO_3$$
$$2\,HJ + 2\,HJO = 2\,H_2O + 2\,J_2$$
$$\overline{5\,HJO = 2\,H_2O + 2\,J_2 + HJO_3}$$

Dieser Vorgang liesse sich dadurch erkennen, dass man neben der gebildeten Jodsäure in der Lösung noch freies Jod findet.

---

[2]) A. Skrabal, Chemikerzeitung 1905 S. 550.

Es könnte obiges Jod auch von vorher gebildeter unterjodiger Säure herrühren. Die Mengen sind aber so gering, dass ein quantitativer Nachweis der unterjodigen Säure schwer möglich ist.

Immerhin muss man, um Fehler zu vermeiden, diese Jodspuren vor der Analyse beseitigen.

Das geschah dadurch, dass man die gesamte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter brachte und dort mit Chloroform ausschüttelte. Das Jod geht in das Chloroform, und die überstehende Flüssigkeit, die Schwefelsäure mit der Jodsäure, wird farblos. Man lässt sie in eine Lösung von Jodkalium fliessen, um die gebildete Jodsäure zu analysieren. Die Jodsäure wird dann von dem entstehenden Jodwasserstoff zu Jod reduziert:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Dieses ausgeschiedene Jod wurde nun mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung titriert. Zur Kontrolle wurde stets noch das unverbrauchte Jod auf der Elektrode in Jodkaliumlösung gelöst und titriert: Dann muss die angewandte Menge gleich dem Jod in der Jodsäure + dem freien Jod + dem unverbrauchten Jod sein.

Die Analyse bietet keine besonderen Schwierigkeiten und ist auch in kurzer Zeit ausgeführt. Die Ergebnisse meiner Versuche sind in ein Koordinatensystem eingetragen worden und bilden die erste Kurve. (Seite 14.)

Die von mir gefundenen Werte für x (die Prozente Sauerstoff, die zur Oxydation des Jodes verwandt werden) betragen im Mittel bei:

20°	17%
30°	21%
50°	29%
60°	50%
70°	60%
75°	72%

Die genauen Angaben sind aus der Tabelle I ersichtlich. Die Reproduzierbarkeit dieses x kann bei Einhaltung der

Temperatur und Stromstärke allein von der Beschaffenheit der Elektrode abhängen. Es ist nun verständlich, dass es bei einem Material wie Jod, das flüchtig ist und doch nur in heissem Zustande bearbeitet werden kann, kaum möglich ist, absolut konstante Werte zu erhalten. Es scheint jedoch so, als ob bei höherer Temperatur diese Unterschiede geringer würden.

Bei genau konstanter Temperatur ist es für die prozentische Stromausbeute gleichgültig, wie lange die Elektrolyse dauert. Bei den niederen Temperaturen ging die Elektrolyse zwei Stunden lang; bei höheren Temperaturen (von 50 Grad ab) nur 35 Minuten, da man nur eine relativ kleine Menge Jodes, 200 Milligramm, an die Platinelektrode bringen kann und bei 70% Oxydation diese Menge bald verbraucht wird.

Es ist anzunehmen, dass bei circa 95 Grad oder 100 Grad das Jod quantitativ in Lösung geht, das heisst, eine Ausbeute von 100 Prozent erreicht wird.

Die Versuchsschwierigkeiten, die aber da entständen (Verdunstung des Jodes beispielsweise) machen es sehr schwer das zu konstatieren.

Ich verfolge deshalb das anodische Verhalten des Jodes quantitativ bei geringeren Stromstärken, bei 20 Milliampère, bei 10 Milliampère, und bei 5 Milliampère.

Es folgen jetzt die gefundenen Resultate:

1. Tabelle.

Bei 100 Milliampère Stromstärke.

Temperatur	x in Prozenten [3])	Temperatur	x in Prozenten
20°	16.90	30°	21.45
20°	16.52	30°	20.66
25°	17.66	35°	20.77
25°	18.70	35°	19.69
25°	16.58	50°	28.69

[3]) x — der zur Jodsäurebildung verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des Insgesamtgebildeten.

Temperatur	x in Prozenten	Temperatur	x in Prozenten
57.75°	42.16	60.6°	54.37
58°	45.24	61°	56.02
58°	45.33	61.3°	48.23
58.4°	40.22	61.5°	57.63
58.4°	39.74	61.8°	49.19
58.7°	50.74	62.5°	52.60
59°	40.27	63.5°	49.20
59.5°	46.56	65.1°	47.98
59.65°	45.86	65.7°	55.94
59.8°	50.70	71.9°	60.26
59.85°	45.03	72.6°	60.45
59.95°	48.73	75°	71.29
60°	49.23	77.5°	72.19
60.25°	48.78		

Es wurden deshalb so zahlreiche Versuche angestellt, um zu zeigen, wie sehr die Ausbeute von der Beschaffenheit der Jodoberfläche abhängig ist. Man sieht aber aus der Tabelle, dass bei höheren Temperaturen die Ausbeuteschwankungen abnehmen.

Es folgt die zur Tabelle gehörige Kurve, in der nicht alle Werte eingezeichnet sind. Die Kurve wurde auf die Mittelwerte bezogen.

1. Kurve (Seite 14).

2. Tabelle.

Stromstärke 20 Milliampère.

Temperatur	x in Prozenten	Temperatur	x in Prozenten
37.2°	55.60	66.5°	96.42
44°	64.78	67.4°	97.16
52.1°	78.74	67.45°	100.23
64.5°	95.9	70°	99.91

Bei circa 65 Grad ist mit grosser Annäherung quantitative Oxydation des Jodes zu Jodsäure zu konstatieren. Gehen wir mit der Temperatur noch höher als 65 Grad, so bleibt immer die Ausbeute 100 Prozent.

Hierzu die 2. Kurve (Seite 15).

3. Tabelle.

Stromstärke 10 Milliampère.

Temperatur	x in Prozenten	Temperatur	x in Prozenten
35.0°	83.47	45.15°	99.38
38.2°	88.24	52.6°	97.34
40.8°	91.8	54.7°	99.04
45.1°	99.4	64.25°	103.1

Die 100%ige Ausbeute liegt also bei 45°.

Hierzu die 3. Kurve (Seite 15).

4. Tabelle.

Stromstärke 5 Milliampère.

Temperatur	x in Prozenten	Temperatur	x in Prozenten
27.0°	84.31	33.0°	95.0
29.8°	91.39	33.8°	96.92
30.45°	92.37	34.25°	101.7

Wir sehen, dass je höher die Temperatur oder je geringer die Stromstärke ist, desto genauer die Versuche werden, das heisst, dass es weniger auf die Beschaffenheit der Jodoberfläche ankommt.

Hierzu die 4. Kurve (Seite 16) wo auch sämtliche 4 Kurven zusammengezeichnet sind.

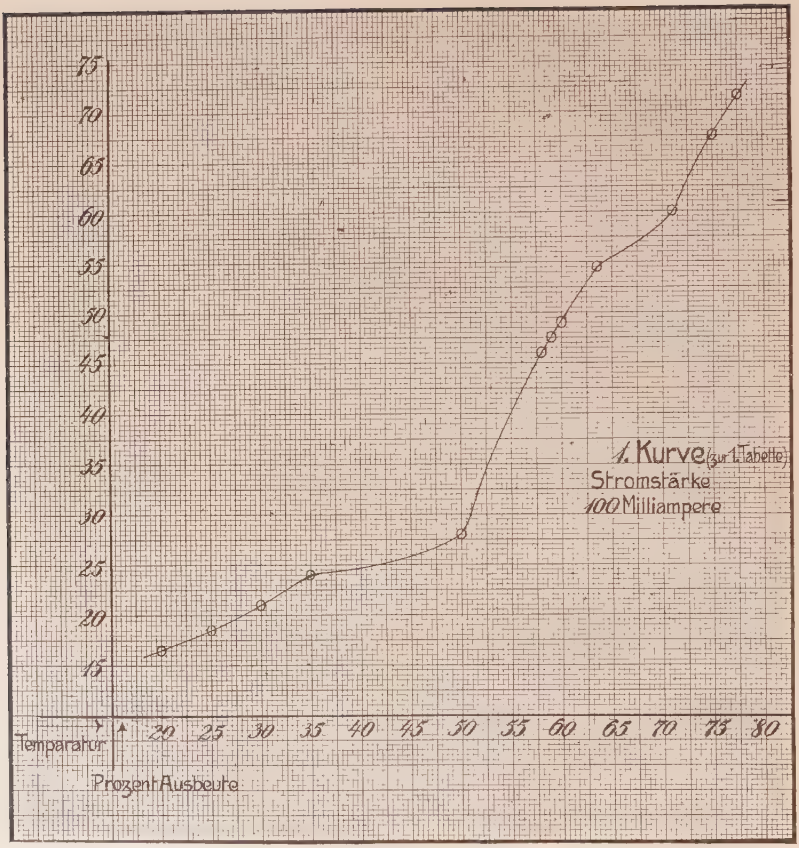
Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung über das anodische Verhalten des Jodes sind kurz zusammengefasst die folgenden:

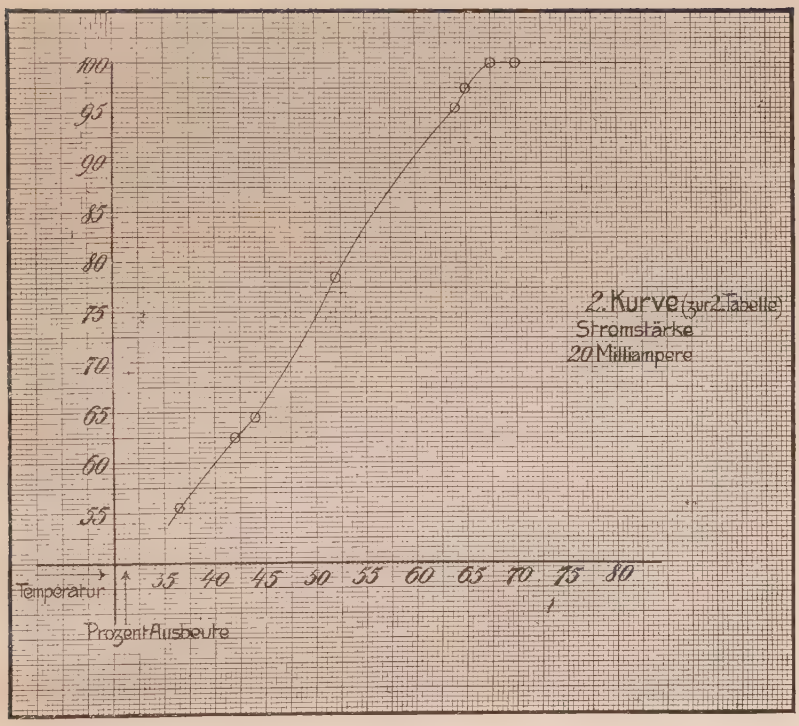
Bei einer Stromstärke von 100 Milliampère wird eine 100%ige Ausbeute des an der Anode entwickelten Sauerstoffes bei ungefähr 100 Grad erreicht.

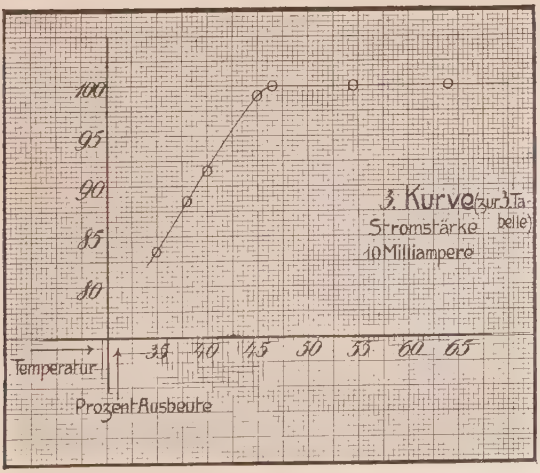
Bei einer Stromstärke von 20 Milliampère genügen schon etwa 67 Grad.

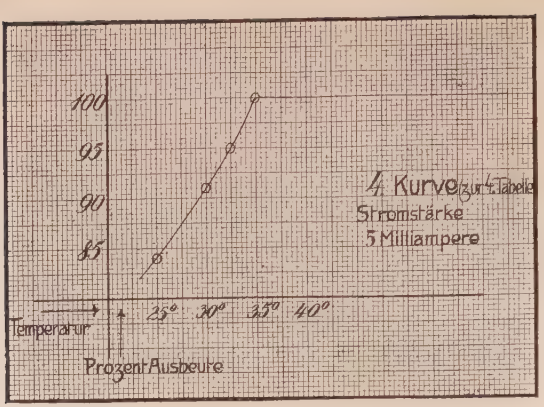
Bei 10 Milliampère genügen 45 Grad, bei 5 Milliampère schon 34 Grade.

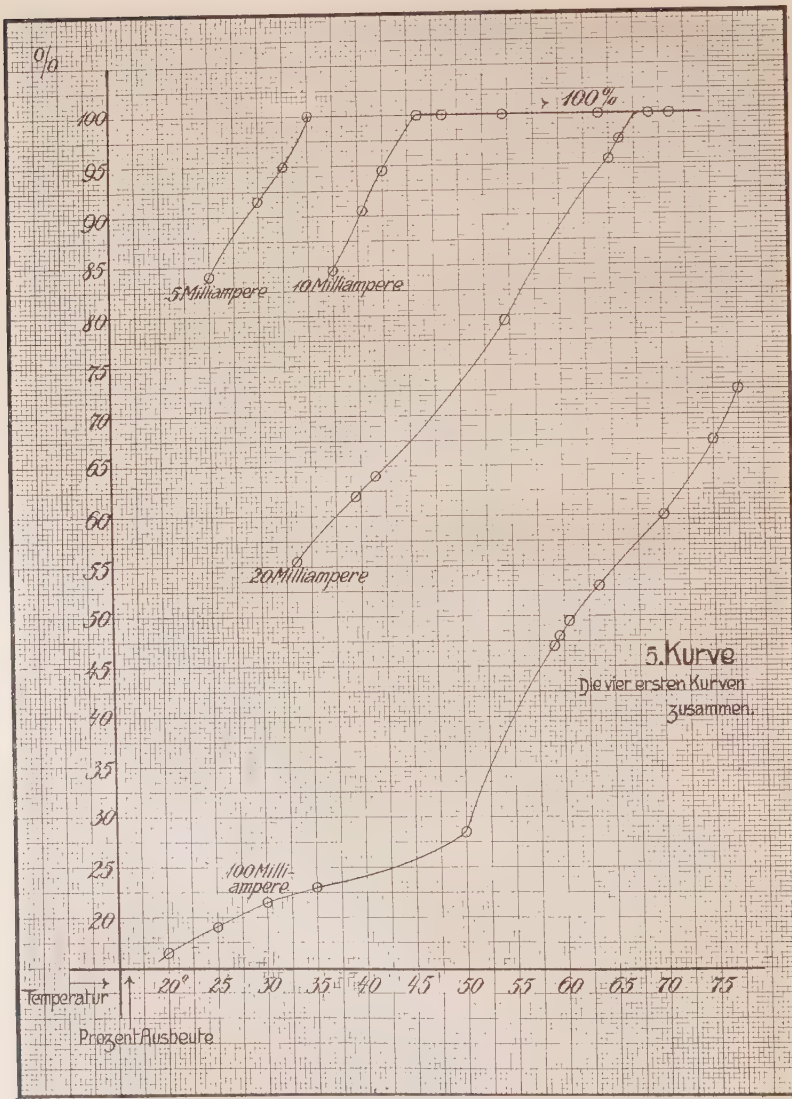
Die Genauigkeit der Versuche ist bedingt durch die Beschaffenheit der Jodanode. Je höher die Temperatur und je geringer die Stromstärke ist, desto genauer werden die Versuche. — Als Elektrolyt wurde 3 $n/_1$ Schwefelsäure verwandt.


75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
Temparatur
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
Prozent Ausbeute
1. Kurve (zur 1. Tabelle)
Stromstärke
100 Milliampere


100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
Temperatur
35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
Prozent Ausbeute
2. Kurve (zur 2. Tabelle)
Stromstärke
20 Milliampere


100
95
90
85
80
Temperatur
35 40 45 50 55 60 65
Prozent Ausbeute
3. Kurve (zur 3. Tabelle)
Stromstärke
10 Milliampere


100
95
90
85
4. Kurve zur 4. Tabelle
Stromstärke
5 Milliampere
Temperatur
25° 30° 35° 40°
Prozent Ausbeute


%
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
100 %
5 Milliampere
10 Milliampere
20 Milliampere
100 Milli-
ampere
5. Kurve
Die vier ersten Kurven
zusammen.
Temperatur
20° 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
Prozent Ausbeute

Das anodische Verhalten des Arsens.

Reichinstein[4]) hat folgendes bei der qualitativen Untersuchung des Arsens an der Anode gefunden.

Arsen löst sich anodisch sowohl in Säuren als auch in Laugen zu arseniger Säure auf. Bei längerer Elektrolyse bildet sich aus der arsenigen Säure Arsensäure.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun diese Vorgänge quantitativ untersucht und zwar besonders folgende Fragen zu beantworten versucht: Unter welchen Bedingungen erfolgt quantitative Bildung von arseniger Säure in Säuren und Laugen, und wovon hängt die Ausbeute an arseniger Säure ab? In welchem Sinne beeinflußen Temperatur und Stromstärke die Vorgänge? Unter welchen Bedingungen bildet sich elektrolytisch Arsensäure? Wodurch nimmt bei der Elektrolyse die Arsensäurebildung zu? Die Versuche wurden mit reinstem Arsen vorgenommen. Dieses wurde mit Hilfe der Gebläseflamme an einen ziemlich starken Platindraht geschmolzen.

Das geht ganz einfach so, daß man erst den Draht glühend macht und dann das Arsen, wenn es weich wird, an den Draht drückt. Man muß nur vermeiden, daß das Arsen nicht am Draht entlang läuft, da die sich bildende Arsen-Platinlegierung leicht abschmilzt. Die Legierungs- und Anschmelzefläche wurde mit einer Mischung von Wachs und Paraffin abgedeckt, so daß immer eine gleichgroße Arsenoberfläche übrig blieb. Da anzunehmen war, daß sich neben arseniger Säure Arsensäure bildet, mußte man sich darüber klar werden, nach welcher Methode beide neben einander quantitativ nachgewiesen werden können. In Betracht kam da nur die Rosenthaler'sche Methode.[5])

[4]) Das Amphoteritätsproblem und die elektromotorische Wirksamkeit. Frankfurt 1908

[5]) L. Rosenthaler, Zeitschrift für analyt. Chem. Band XLV S. 596. ff.

Diese Methode beruht darauf, daß zunächst alle vorhandene arsenige Säure in Arsensäure übergeführt wird. Man titriert also die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung nach der bekannten Gleichung:

$$As_2O_3 + 4\,NaHCO_3 + 4\,J = As_2O_5 + 4\,NaJ + 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Reaktion verläuft unter gewissen Bedingungen, die Rosenthaler gefunden hat, quantitativ rückwärts, wenn man nämlich einige Gramm Jodkalium zusetzt und viel konzentrierte Salzsäure, außerdem 15 Minuten stehen läßt, nach der Gleichung:

$$2\,H_3AsO_4 + 4\,KJ + 4\,HCl = As_2O_3 + 4\,J + 4\,KCl + 5\,H_2O.$$

Man titriert nun das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück und berechnet aus diesem Verbrauch die Arsensäure-Gesamtmenge und erhält durch Abzug der vorher titrierten arsenigen Säure die ursprüngliche Arsensäuremenge.

Die Methode wurde zunächst auf Genauigkeit nachgeprüft. Reine arsenigsaure Lösungen wurden mit Jodlösung bestimmt, also zu Arsensäure oxydiert und dann nach der eben angegebenen Methode in stark saurer Lösung mit Jodkalium reduziert und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfat titriert. Wenn die Methode stimmt, muß man aus beiden Resultaten die gleiche Arsenmenge finden. In der fünften Tabelle sind die bei dieser Nachprüfung erhaltenen Werte enthalten.

5. Tabelle.

Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in ccm.	Verbrauch an $^n/_{10}$ Natriumthiosulfat in ccm.	gr Arsen aus Jod berechnet	gr Arsen aus Natriumthiosulfat berechnet
3.32	3.23	0.0127	0.012
3.02	3.01	0.0116	0.0115

Man darf bei der Titration nicht verdünnen, sonst geht die Reaction teilweise wieder im umgekehrten Sinne vor sich. Da die Fehler zu groß schienen, wurden weitere Versuche

vorgenommen. Zunächst bei 20 Minuten stehen lassen und sonst gleichen Bedingungen.

6. Tabelle.

Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in ccm	Verbrauch an $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung in ccm	gr Arsen aus Jod berechnet	gr Arsen aus Natriumthiosulfat berechnet
3.36	3.26	0.0126	0.0122
3.81	3.77	0.0143	0.0141
4.06	4.13	0.0152	0.0155
3.60	3.66	0.0135	0.0136

Bei Zusatz von Natriumbikarbonat ist der Einfluß des Luftsauerstoffes auf Jodwasserstoff äußerst gering und unter gleichen Bedingungen auch konstant. Man titriert 3 Tropfen Natriumthiosulfat und kann bis zur Blaufärbung 2 Tropfen Jodlösung wieder hinzugeben.

Diese Prüfungen der Rosenthaler'schen Methode haben zu folgenden Resultaten geführt: Die Methode ist unter zwei Voraussetzungen zu gebrauchen. Einmal muß man soviel Säure hinzugeben, bis sich der gelbe Niederschlag aus Arsenjodid bildet:

$$As_2O_3 + 6\ KJ + 6\ HCl = 2\ AsJ_3 + 6\ KCl + 3\ H_2O.$$

Diesen löst man durch Zufügen von wenig Wasser:

$$2\ AsJ_3 + 3\ H_2O = 6\ HJ + As_2O_3$$

Das hat ja auch schon Rosenthaler angedeutet.

Eine andere unbedingt notwendige Bedingung ist ferner die, daß man die Lösung während der Reaktionszeit im Dunkeln aufbewahrt. Wie groß die Fehler sind, wenn man die Lösung am Tageslicht stehen läßt, sieht man daraus, daß man, wenn man 1 Gramm Jodkalium in 10 ccm Wasser löst und mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gewichte 1,19 versetzt, nach 15 Minuten schon 0,4 ccm Natriumthiosulfat gebraucht, während im Dunkeln aufbewahrt nur ein bis zwei Tropfen nötig sind, um die Gelbfärbung zu beseitigen. Der Einfluß

des Luftsauerstoffs ist äusserst gering, wenn man einmal die Lösung in einem Sendtnerkolben aufbewahrt und dann dafür sorgt, daß die beim Eingießen der konzentrierten Säure freiwerdende Wärme durch Kühlen beseitigt wird.

Man titriert am besten ohne Indikator, da ein Titrieren mit Stärkelösung in stark saurer Lösung unmöglich ist, da selbst nach Verschwinden der Blaufärbung die Lösung rotblau bleibt. Der Umschlag von gelb zu farblos ist ja genau und leicht wahrzunehmen.

Nach diesen Erfahrungen wurde die Methode dadurch wieder untersucht, daß ich 10 ccm einer aus arseniger Säure hergestellten $c/_1$ Lösung mit $n/_{10}$ Jodlösung oxydierte; diese Arsensäurelösung dann mit Hilfe der Rosenthaler'schen Methode unter Zusatz von Jodkalium reduzierte und das ausgeschiedene Jod mit $n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung titrierte. Die Resultate sind dann sehr gut, man erhält 100—101%.

Eine Verbesserung erfährt die Rosenthalersche Methode dadurch, daß man die vorhandene Lösung in einem 250 ccm-Kolben auffüllt und nun je 100 ccm herausnimmt und so den Gehalt an arseniger Säure und Arsensäure getrennt untersuchen kann. Man versetzt dann die eine Lösung mit Natriumbikarbonat und titriert, wobei man sich um die anwesende Arsensäure nicht zu kümmern braucht, und die andere Lösung mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure, wobei man die vorhandene arsenige Säure ganz ausser Acht lassen kann. Auf diese Weise erfährt man direkt, ohne Subtraktion den Gehalt an Arsensäure neben arseniger Säure. Ausserdem hat diese Verbesserung der Rosenthaler'schen Methode noch den Vorteil, daß man sowohl das eine als auch das andere Resultat durch Oxydation resp. Reduktion getrennt kontrollieren kann. Wenn also der eine Teil der Flüssigkeit verloren geht, so ist der Versuch noch nicht verloren. Das nur nebenher; der Hauptvorteil der Trennung der Flüssigkeitsmenge beruht natürlich auf der direkten Bestimmbarkeit sowohl der arsenigen Säure als auch der Arsen-

säure. Diese Methode wurde bei den folgenden Versuchen mit Berücksichtigung dieser Erfahrungen angewandt.

Ich schritt jetzt zur quantitativen anodischen Untersuchung des Arsens. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim Jod.

Die Formeln für die prozentuale Ausbeute an arseniger Säure und Arsensäure leiten sich ähnlich ab wie die Formel für die Jodsäureausbeute. Nach dem Faraday'schen Gesetze verhält sich:

$$b : a = \frac{O}{2} : \frac{Cu}{2} \quad \text{oder}$$

$$b = \frac{a \cdot O}{Cu}$$

a = ausgeschiedenes Kupfer in Milligrammen.

b = gebildeter Sauerstoff in Milligrammen.

Der Bruchteil x Prozent dieser Gesamtsauerstoffmenge möge zur Bildung der arsenigen Säure verbraucht werden.

Diese zur Oxydation verwandte Sauerstoffmenge beträgt infolgedessen:

$$a \cdot \frac{O}{Cu} \cdot \frac{x}{100} \text{ mg}$$

Die Bildung der arsenigen Säure erfolgt nach der Umsetzung

$$2\,As + 3\,O = As_2O_3$$

Es entsprechen also 3 Atomgewichten Sauerstoff, 2 Atomgewichte Arsen. Unserer Sauerstoffmenge entsprechen

$$\text{also:} \quad a \cdot \frac{O}{Cu} \cdot \frac{x}{100} \cdot \frac{2\,As}{3\,O} \text{ mg} \quad \text{arseniger Säure.}$$

Die gefundene Menge arseniger Säure sei c. Wir erhalten

$$\text{also:} \quad c = \frac{2\,As \cdot a \cdot x}{300 \cdot Cu} \text{ mg} \quad \text{arseniger Säure.}$$

Dann ist $$x = \frac{300\,Cu}{2\,As} \cdot \frac{c}{a}$$

oder $$x = \frac{150\,Cu}{As} \cdot \frac{c}{a}$$

c = gefundene Menge arseniger Säure in Milligrammen,
a = ausgeschiedenes Kupfer in Milligrammen,
x = der zur Bildung arseniger Säure verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des Ingesamtgebildeten.

Die prozentuale Ausbeute an Arsensäure ist dann, der stöchiometrischen Umsetzung $2\,As + 5O = As_2O_5$ gemäss

$$x = \frac{500 \cdot Cu}{2\,As} \cdot \frac{c}{a}$$

oder

$$x = \frac{250 \cdot Cu}{As} \cdot \frac{c}{a}$$

In alkalischen Lösungen fand ich bei 40 Milliampère Stromstärke und Zimmertemperatur eine $100^0/_0$ige Ausbeute an arseniger Säure. Eine Bildung von Arsensäure fand nicht statt.

In sauren Lösungen fand ich bei 40 Milliampère Stromstärke und Zimmertemperatur ebenfalls fast $100^0/_0$ ige Ausbeute an arseniger Säure, sowie geringe Arsensäure-Bildung.

Bei Erhöhung der Stromstärke fand ich die Bildung einer Schicht hohen Widerstandes an der Arsenanode.

Es folgen nun zunächst diese Versuche in folgender Tabelle.

(Siehe Seite 23).

Es kam nun darauf an, die Bedingungen für das Bestehen der Schicht hohen Widerstandes zu finden, dann ihre Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf Elektrolyte, auf Temperatur, auf Stromstärke festzustellen, und ihren Einfluß auf die Bildung von arseniger Säure und Arsensäure zu untersuchen.

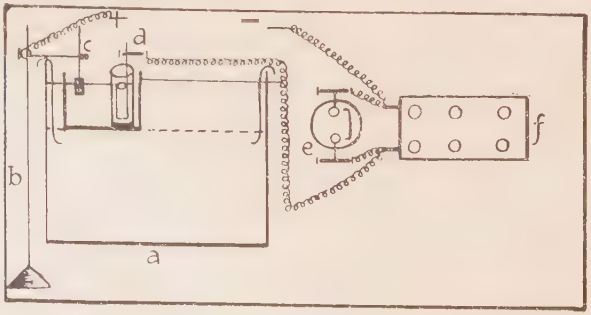
Aus früheren Versuchen hat sich ergeben, daß sich bei der Elektrolyse mit Natronlauge gar keine Arsensäure gebildet hat, (siehe Tabelle 7), während die Elektrolyse mit Schwefelsäure bei 100 Milliampère Stromstärke und 50^0 Temperatur, 4,4 mgr Arsen als Arsensäure ergeben hat. Da arsenige Säure in Laugen leicht löslich ist, kommt keine Schichtbildung zustande, sondern bildet sich immer wieder arsenige Säure, die gleich gelöst wird. Nun hat Reichinstein

7. Tabelle.

Stromstärke	Temperatur	Versuchsdauer	Im Voltameter abgesch. Cu	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	Arsenverlust der Anode in mg	Elektrolyt	x (Ausbeute in Prozenten)
20	22.5°	30′	14.0	10.9	—	11.5	NaOH 0.46 n/1	98.5
38	23.4°	60′	45.8	35.0	—	35.7	„	97.2
40	22.4°	60′	46.5	36.3	—	36.5	„	99.1
40	20.9°	30′	30.9	23.5	—	24.9	„	96.7
32	22.4°	60′	45.5	34.1	—	34.1	NaOH 1.5 n/1	95.3
40	23.0°	60′	67.0	47.0	—	50.2	„	98.2
47	23.0°	60′	30.6	23.9	—	25.4	NaOH 0.46 n/1	99.3
40	56.7°	30′	26.5	20.2	—	22.2	NaOH 2.34 n/1	96.8
40	32.4°	60′	65.5	50.5	—	52.0	„	98.0
40	48.6°	60′	60.7	46.4	—	47.2	„	97.2
40	54.5°	60′	48.4	37.5	—	40.6	„	98.5
41	22.0°	30′	31.3	24.2	—	24.7	NaOH 2.43 n/1	98.3
14	25.0°	90′	25.2	19.4	—	19.5	NaOH 3.15 n/1	97.8
100	57.4°	30′	62.0	47.2	—	49.2	NaHO 2.34 n/1	96.7
100	50.0°	30′	55.2	33.4	4.4	39.2	H_2SO_4 2.93 n/1	As_2O_3 76.93 As_2O_5 16.9

in seiner Arbeit behauptet, die Arsensäure-Bildung hänge von der Konzentration der Lösung an arseniger Säure ab. Diese Behauptung ist unrichtig. In Wirklichkeit hängt die Arsensäure-Bildung von der Widerstandsschicht ab. Wo diese nicht auftritt, bildet sich überhaupt keine Arsensäure, wie weiter zahlenmäßig bewiesen wird. Daraus sieht man, daß in Laugen Arsensäure nicht gebildet werden kann, wohl aber in Säuren; denn arsenige Säure ist weit schwerer löslich in Säuren denn in Laugen. Die Schichtbildung hängt von der Löslichkeit des Arseniks in den betreffenden Säuren ab. Wir haben so ein Mittel an der Hand, die Widerstandsschicht zu untersuchen, da wo sie vollständig ist, das heisst: ihr Widerstand unendlich ist und da wo sie beginnt. Wir brauchen nur die Säuren, ihre Konzentrationen, die Stromanfangsstärke und die Temperatur zu variieren. Ebenso kann man Salzlösungen dieser Säuren untersuchen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß der Widerstand von der Arsenikschichtbildung abhängt, also von der Lösung des Arseniks im Elektrolyten, betrachte ich die Vorgänge erst in Laugen, dann in Schwefelsäure, dann in Salzsäure.

Arsenige Säure ist in verdünnter Schwefelsäure nicht leicht löslich, folglich muß sehr rasch eine hohe Widerstandsschicht auftreten, d. h. der Widerstand der Arsenanode muß so groß sein, daß fast kein Strom mehr durch den Elektrolyten gehen kann. Um den Widerstand der Lampen auszuschalten, habe ich in der Versuchsanordnung einen Schlüssel neben sie geschaltet, so daß die Apparatur folgende Zusammenstellung hatte:



a. der Thermostat,
b. Stativ,
c. abgedeckter Platindraht mit Arsenanode,
d. die Platinkathode in einem Diaphragma,
e. der Stromschlüssel,
f. der Lampenwiderstand.

Wenn man also den Schlüssel e schliesst, dann erhält man aus Stromstärke und Spannung den Wert für den tatsächlichen Widerstand des Arsenstückes. Der geringe Widerstand des Stromkreises kommt überhaupt nicht in Betracht bei dem grossen Widerstand des passiven Arsens. Bei 18^0 Temperatur wurden für Schwefelsäure folgende Konzentrationen untersucht:

2,01 . $n/_1$
3,00 . $n/_1$
4,05 . $n/_1$
5,10 . $n/_1$
9,11 . $n/_1$

Die Stromspannung betrug 10 Volt. Die Anfangsstromstärke 250 Milliampère. Nach kurzer Zeit, 2 Minuten im Maximum, ging in allen Konzentrationen der Strom auf weniger als ein Milliampère zurück. Der Widerstand des Stückes war also sehr gross, oder, die Löslichkeit der arsenigen Säure in Schwefelsäure 2,0 $n/_1$ bis 9,0 $n/_1$ ist bei 18^0 minimal.

In der Lösung belassen, ohne Stromdurchfuhr, scheint sich arsenige Säure etwas spurenweise zu lösen, da beim Einschalten der Strom wieder durch das Arsenstück geht. Nach kurzer Zeit (fast sofort) geht aber das Ampèremeter wieder und konstant auf weniger als ein Milliampère zurück.

Durch Abspülen mit viel Wasser, besser aber durch Reinigen mit Kalilauge wird die Anode von arseniger Säure befreit, so dass sie den Strom wieder leitet, wie ein frisches Stück Arsen.

Weitere Versuche mit Schwefelsäure folgen auf Seite 32 und 33. Bei Essigsäure verhält sich die Widerstandsschichtbildung genau so.

Es wurden die Konzentrationen

2,8 . $^n/_1$
3,11 . $^n/_1$
5,5 . $^n/_1$

bei 19° untersucht. Nach kurzer Zeit ging das Ampèremeter auf 0 zurück. Ferner wurde das Verhalten bei Verwendung von Essigsäure als Elektrolyten bei 40° untersucht.

Während bei 19° das Ampèremeter sogleich auf 0 zurück geht, wird bei 40° dieser Punkt erst nach einiger Zeit erreicht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

8. Tabelle.

Essigsäure-konzentration	Temperatur	Endstrom	Spannung in Volt	$^n/_{10}$ Jodverbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thio Sulfat in ccm	mg As als As_2O_3	mg As als As_2O_5	Versuchsdauer
1,45 . $^n/_1$	40°	0	8	1,26	0	4,72	0	8′
2,78 . $^n/_1$	40°	0	8	5,04	0	18,90	0	30′

Je höher die Konzentration, desto länger die Stromdauer. Bei Kalilauge bildet sich ganz unserer Theorie gemäss kein Oxydschichtwiderstand, eben weil arsenige Säure sich sehr gut in Kalilauge löst.

Bei Salpetersäure dagegen muss der Widerstand wieder sehr gross sein, da ja schon die Säure Arsen zu arseniger Säure oxydiert. Umsomehr wenn Arsen Anode ist.

Die Stromstärke ist sofort geringer als ein Milliampère.

Das waren die Löslichkeitsextreme: Arsenige Säure ist in Kalilauge ganz, in Schwefelsäure anodisch gar nicht löslich. Es bleibt die Untersuchung der Widerstandschichtbildung in Salzsäure und in den Salzlösungen der Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salpetersäure.

Die Versuche mit Salzsäure wurden zunächst bei 18° konstanter Temperatur und wechselnder Konzentration ausgeführt.

Je nach der Konzentration blieben nun hier konstante Endströme.

Durch Ein- oder Ausschalten des Lampenwiderstandes kann man den Endstrom rascher herbeiführen; im Uebrigen hängt die Dauer von der Grösse des Arsenstückes ab.

9. Tabelle.

Volt 10	HCl Konzentration	Endstrom	Temperatur 19°
	0,868 . $n/_1$	0	
	1,18 . $n/_1$	5	
	2,69 . $n/_1$	7—8	
	3,82 . $n/_1$	10	
	4,76 . $n/_1$	15	
	5,98 . $n/_1$	55	
	6,19 . $n/_1$	150	
	12,11 . $n/_1$	Anfangstromstärke.	

Hierzu die 6. Kurve (Seite 34).

Bei erhöhter Temperatur, bei 39,5° erhält man folgende Werte:

10. Tabelle.

Volt 8	HCl Konzentration	Endstrom	Temperatur 39,5°
	1 . $n/_1$	0	
	2 . $n/_1$	14	
	3 . $n/_1$	23	
	4 . $n/_1$	35	
	5 . $n/_1$	50	
	6 . $n/_1$	∞	

Hierzu die 7. Kurve (Seite 35).

Je höher die Temperatur, desto steiler wird die Kurve. Beide Kurven zusammen. (Seite 35.)

Wie sich die Kurve bei noch höherer Temperatur verhält, zeigen wir weiter unten bei der quantitativen Betrachtung der Anodenvorgänge.

Eine Natriumnitratlösung 0,4 $n/_1$ verhält sich bei 19° genau so wie Salpetersäure: der Widerstand ist gleich unendlich, die Stromstärke gleich null.

Bei Natriumchloridlösungen bleiben sehr kleine Endströme. Um diese messen zu können, habe ich ein Milliampèremeter neben den Schlüssel geschaltet.

Ich fand folgende Werte:

12. Tabelle.

10 Volt	Konzentration	Endstrom	Temperatur 19°
	0,2 . $n/_1$	1 Milliampère	
	0,42 . $n/_1$	$1^1/_2$ „	
	0,56 . $n/_1$	$1^3/_4$ „	
	0,75 . $n/_1$	2 „	
	1 . $n/_1$	$3^3/_4$ „	
	2 . $n/_1$	$5^1/_2$ „	

Diese Werte sind unabhängig vom äusseren Widerstand und der Grösse des Stückes.

Hierzu die 9. Kurve (Seite 36).

Bei Natriumsulfat verhält es sich umgekehrt:

11. Tabelle.

10 Volt	Konzentration	Endstrom	Temperatur 19°
	2 . $n/_1$	0	
	1,5 . $n/_1$	$2^3/_4$	
	1 . $n/_1$	3	
	$^1/_2$. $n/_1$	$3^1/_4$	

Hierzu die 10. Kurve (Seite 36).

Charakteristisch für alle Salzlösungsversuche ist das jeweilige Abnehmen des Stromes und dann das einmalige Zunehmen, dann das Herabgehen auf den Reststrom. Z. B. zeigt das Milliampèremeter nacheinander folgende Werte:

170 — 20 — 30 — 60 — 25 — 20 — 15 — 10 — 2 konstant.

Quantitative Betrachtung der durch die Widerstandsschicht herbeigeführten Vorgänge.

Die Aufgabe war die, festzustellen, was bei der Elektrolyse vor dem Erreichen des Endstromes entsteht und was sich nachher bildet. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den qualitativen Versuchen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß ein möglichst großer Endstrom möglichst viel arsenige Säure resp. Arsensäure bildet, wurde zunächst als Elektrolysierflüßigkeit 5,7 $^{n}/_{1}$ Salzsäure verwandt. Da an der Kathode bei starker Wasserstoffentwickelung Reduktion des Arseniks stattfindet, wurde die Kathode in ein Tonrellendiaphragma gebracht. Das Arsenstück wurde, wenn es zu einem folgenden Versuch wieder verwandt wurde, mit Kalilauge und Wasser gewaschen und über einer Bunsenflamme erhitzt zur Vertreibung des amorphen Arsens (Erklärung weiter unten). Wenn man das nicht tut, so hat sich herausgestellt (2. Versuch, 13. Tab.), geht die Stromstärke fast auf 0 herunter, obwohl das bei den sonstigen Bedingungen nicht der Fall sein sollte. Bei einem reinen Stück wird der Endstrom viel langsamer erreicht. Dafür habe ich folgende Erklärung:

Metallisches Arsen wird überhaupt nicht oxydiert, bevor sich mit Hilfe des elektrischen Stromes nicht braunschwarzes amorphes Arsen gebildet hat. Dieses amorphe Arsen bildet sich gleich beim Einschalten des Stromes. Daß diese Schicht nicht ein Oxydationsprodukt ist, scheint mir dadurch erwiesen zu sein, daß sie sich auch in Kalilauge bildet, obwohl arsenige Säure in Kalilauge löslich ist; daß sie in Salzsäure unlöslich ist, beim Erhitzen leicht sublimiert — leichter noch als metallisches Arsen — und, was wohl mehr beweist, daß sie auch kathodisch entsteht, sowohl in Säuren als auch in Laugen. Wenn man letzteres ausführt, so wird in ein paar Minuten die ganze Flüssigkeit braunschwarz gefärbt. Der Niederschlag kann abfiltriert werden. Daß die Flüssigkeit gefarbt wird, dürfte daran liegen, daß die heftige Wasserstoffentwickelung Arsenteilchen abreißt, während an der Anode ja gar keine oder fast gar keine Gasentwickelung stattfindet.

Einen andern Versuch will ich noch vorschicken. 225 ccm $^{n}/_{1}$ Salzsäurelösung wurden mit 25 ccm einer $^{c}/_{1}$ Arsenik-

säurelösung versetzt und als Anode wurde eine reine Platin-Elektrode verwandt. Die Stromstärke betrug 190 Milliampère, die Temperatur 14,5°. Nach 76 Minuten wurden zur Titration der gebildeten Arsensäure 190,8 ccm $^n/_{10}$ Natriumthiosulfat verbraucht. Bei Rührung und längerer Versuchsdauer würde alle arsenige Säure in Arsensäure übergeführt werden.

Von dieser Betrachtung ausgehend, hat Reichinstein geschlossen, daß die Arsensäurebildung von der Konzentration der arsenigen Säure abähngt bei der Elektrolyse mit einer Arsenanode. Die folgenden Beobachtungen bestätigen das nicht. Beim Erreichen des Endstromes wurden zweimal je 25 ccm Flüssigkeit herausgenommen, am Schluß der Rest halbiert. Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich auf die ganze Flüssigkeit. Ich bemerke noch, daß Gasentwickelung an der Anode in keinem Falle zu beobachten war, weder während des anfänglichen Stromes noch nach Erreichung des Endstromes. Die Bildung von arseniger Säure resp. Arsensäure sind also die einzigen durch Vermittlung des Stromes vor sich gehenden Vorgänge.

Angewandt wurden 250 ccm Lösung. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 17° konstant ausgeführt. Es ergab sich, daß vor dem Erreichen des Endstromes überhaupt keine Arsensäure gebildet wurde und während seines Bestehens größere Mengen, was aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

13. Tabelle. 17° konstant.

Salzsäurekonzentration	Endstrom in M—A.	Spannung in Volt	Zuerst		Zuletzt		Zuletzt			
			$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	Dauer zuerst	Endstromdauer
5,7 . $^n/_1$	38	10	30.55	0	37.83	7.99	141.9	30.0	80′	30′
„	fast 0	„	7.73	0	9.11	0.97	34.1	3.6	21′	„
„	40	„	21.41	0	17.13	0.58	64.2	2.2	55′	„
„	45	„	28.13	0	22.17	1.09	83.1	4.1	65′	„
„	20	„	3.95	0	4.94	0.68	18.6	2.6	20′	„
„	38	„	55.18	0	33.50	0.78	125.6	2.9	110′	„
„	38	„	11.59	0	20.32	1.26	76.2	4.7	40′	„
„	45	8	11.33	0	—	0.74	—	2.8	55′	„
„	30	„	29.40	0	33.24	4.87	124.7	18.2	60′	90′
„	30	„	17.64	0	25.22	0.74	94.5	2.8	21′	90′
„	20	„	9.41	0	12.63	1.46	47.4	5.5	12′	60′
„	32	„	8.48	0	67.16	4.95	251.9	18.6	125′	150′

Hierauf wurde Salzsäure bei einer Temperatur von 39,5° konstant und verschiedenen Konzentrationen untersucht. Es ergab sich, daß die Arsensäurebildung mit wachsender Konzentration des Elektrolyten zunimmt. Auch bei dieser hohen Temperatur bildet sich nur beim Endstrom-Durchgang Arsensäure, wie aus der 14. Tabelle ersichtlich ist.

14. Tabelle. 39,5° konstant. 8 Volt Spannung.

Salzsäurekonzentration	Endstrom in M—A.	Zuerst		Zuletzt		Zuerst	Zuletzt			
		$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	Dauer zuerst	Endstromdauer
1. $^n/_1$	0	20.99	0	—	—	78.72	—	—	120′	—
2. $^n/_1$	14	18.90	0	19.00	wenig	70.86	71.2	wenig	80′	30′
2. $^n/_1$	14	44.18	0	44.95	wenig	165.7	168 6	wenig	120′	30′
3. $^n/_1$	23	8.99	0	16.41	1.26	33.7	61.5	4.7	36′	45′
4. $^n/_1$	35	12.27	0	17.40	1.52	46.0	65.3	5.7	32′	30′
5. $^n/_1$	50	10.16	0	11.34	2.97	38.1	42.5	11.2	29′	38′
6. $^n/_1$	∞	71.39	0	—	—	267.7	—	—	63′	—

Ich habe darauf die Vorgänge bei noch höherer Temperatur, bei 57,5° untersucht. Bei 6,06 $^n/_1$ sowie bei Verwendung von 5,0 $^n/_1$ Salzsäurelösung tritt noch keine Widerstandsschichtbildung auf. Wenn man jedoch den Strom längere Zeit durch ein dünnes Arsenstückchen anodisch hindurchgehen lässt, so geht das Ampèremeter trotzdem zurück, obwohl das diesem Befunde nicht entspricht. Die Erklärung ist vielleicht die, daß wir kein metallisches Arsen mehr vor uns haben, sondern amorphes Arsen, das sich anders verhält: Wir erhalten einen Endstrom von 45 Milliampère. Bei hoher Temperatur und konzentrierter Salzsäure erzielt man dieses „amorphe“ Arsen am ehesten.

Dieser Versuch wird im Folgenden angeführt:

Salzsäure-konzentration	Temperatur	Endstrom in M-A.	Spannung in Volt	Zuerst		Zuletzt		Zuerst		Zuletzt			
				$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	Dauer zuerst	Endstrom-Dauer
6.06 $^n/_1$	57.5°	45	8	70.91	0	72.57	1.87	265.9	0	272.1	7.0	158′	20′

Eine zweite Elektrolyse hat soviel Arsensäure ergeben, dass 11,20 Kubikzentimeter $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert wurden. Bei amorphen Arsen scheinen also die Bedingungen zur Bildung von Arsensäure am günstigsten zu liegen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß sich die Säure verhält wie ihr Salz, wurde die Schwefelsäure erneut untersucht.

Es ergab sich, daß die Voraussetzung richtig war: denn während bei der Salzsäure eine Erhöhung der Konzentration den Endstrom nicht allein erhöhte, sondern auch die Ausbeute an Arsensäure vermehrte, liegen die Verhältnisse bei Schwefelsäure ganz anders.

Je stärker die Schwefelsäure ist, desto kleiner ist der Endstrom. Die Abnahme der Konzentration bedingt die Abnahme der Arsensäurebildung.

In folgender Tabelle und Kurve sind die Versuche verzeichnet.

15. Tabelle. Temperatur 40° konstant.

Schwefelsäure-konzentration	Endstrom in M-A.	Volt	Zuerst		Zuletzt		Zuerst		Zuletzt		Dauer zuerst	Dauer zuletzt
			$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg		
5,18. $^n/_1$	0	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,59. $^n/_1$	8	8	7.14	0	9.91	2.33	26.8	0	37.2	8.7	30′	30′
1,30. $^n/_1$	22	8	5.04	0	9.74	0.78	18.9	0	36.5	2.9	9′	30′
0,65. $^n/_1$	40	8	15.45	0	17.27	0	57.9	0	64.8	0	11′	45′
0,32. $^n/_1$	40	8	11.33	0	15.45	0	42.5	0	57.9	0	14′	30′

Hiezu gehört die 11. Kurve (Seite 37).

Das Gleiche wurde nun bei einer Temperatur von 23° vorgenommen. Es ergab sich, dass bei einer Konzentration von 5,184 $^n/_1$ ebenso 2,592 $^n/_1$ das Milliampèremeter fast auf 0 zeigt, während bei 1,296 $^n/_1$ ein Reststrom von 2 Milliampère bleibt. Diese Versuche werden in Tabelle 16 niedergelegt.

16. Tabelle. 8 Volt. 23° Temperatur.

Konzentration H_2SO_4	Endstrom in M-A.	Zuerst		Zuletzt		Zuletzt		Dauer zuerst	Dauer zuletzt
		$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	$^n/_{10}$ Jod-Verbrauch	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbr.	As als As_2O_3 in mg	As als As_2O_5 in mg		
5,18 . $^n/_1$	0	—	—	—	—	—	—	—	—
2,59 . $^n/_1$	0	—	—	—	—	—	—	—	—
1,29 . $^n/_1$	2	1.08	0	5.41	0	20.3	0	9′	38′
0,63 . $^n/_1$	3	3.44	0	4.88	0	18.3	0	7′	38′
0,31 . $^n/_1$	2	3.61	0	4.08	0	15.3	0	5′	38′

Je schwächer die Konzentration, desto weniger arsenige Säure wird gebildet.

Hierzu die 12. Kurve (Seite 37).

Die Ergebnisse der Versuche über das anodische Verhalten des Arsens seien hier kurz zusammengefaßt:

In alkalischen Lösungen fand ich bei 40 Milliampère Stromstärke und Zimmertemperatur eine 100 prozentige Ausbeute an arseniger Säure, ebenso in saurer Lösung. Ausserdem aber wurde in saurer Lösung eine geringe Arsensäurebildung wahrgenommen.

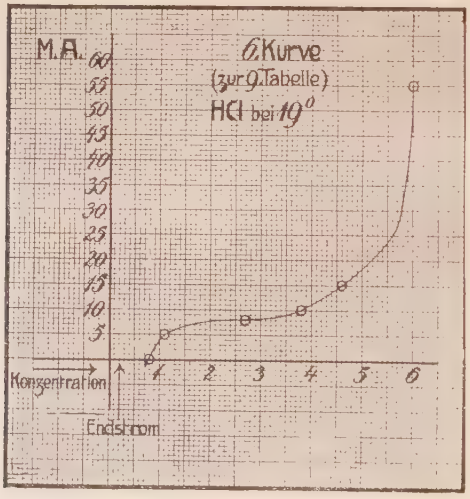
Bei Erhöhung der Stromstärke fand ich in saurer Lösung bei Zimmertemperatur die Bildung einer hohen Widerstandsschicht an der Arsenanode. Die Bildung der Arsensäure hängt von der Bildung dieser Widerstandsschicht ab.

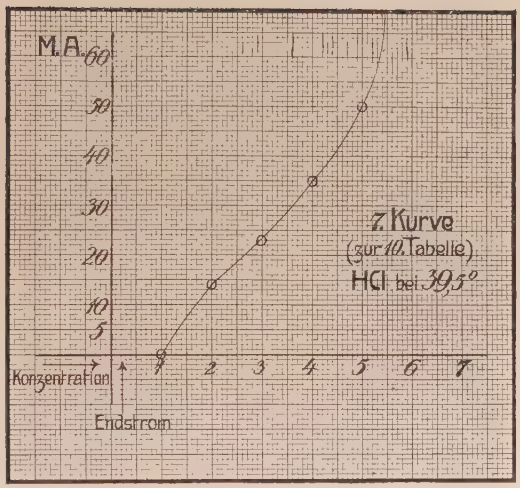
Bei Zimmertemperatur untersucht, wird in Schwefelsäure, Essigsäure und Salpetersäure sogleich diese Schicht gebildet,

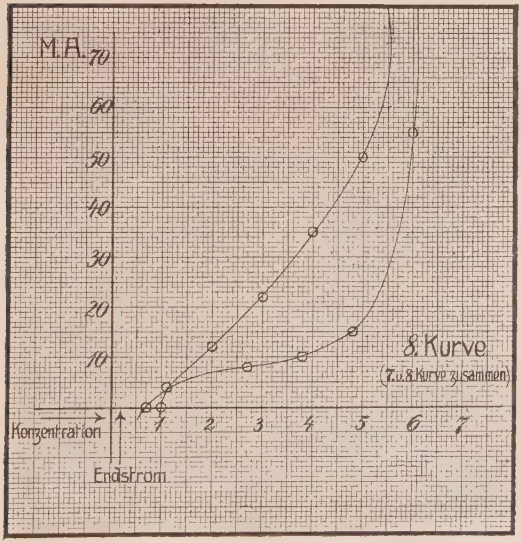
sodaß nur ein ganz schwacher Strom durch das Element gehen kann.

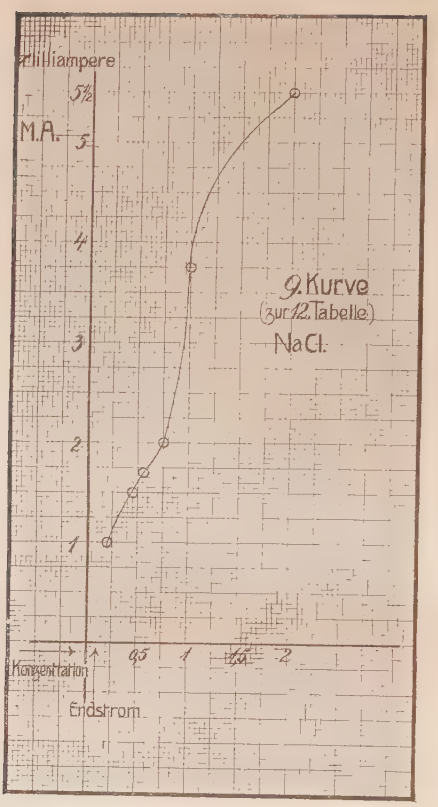
In Salzsäure bleiben je nach der Konzentration größere oder kleinere konstante Endströme. Je stärker die Konzentration der Salzsäure ist, und je höher die Temperatur ist, desto größer sind die Endströme. Natriumnitrat und Natriumchlorid verhalten sich wie die entsprechenden Säuren.

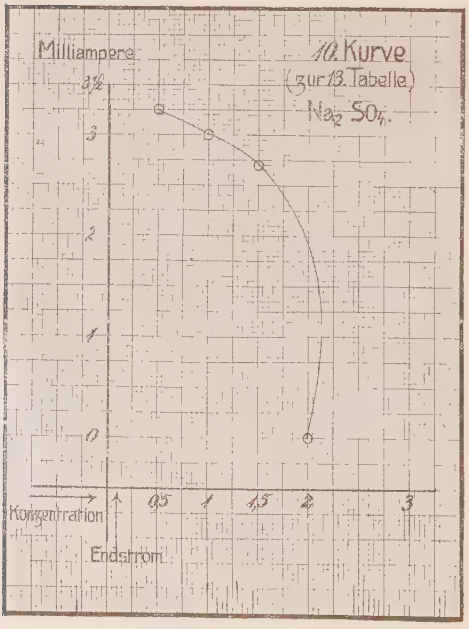
In Schwefelsäure verhalten sich die Vorgänge bei 40° Temperatur umgekehrt wie in Salzsäure; Je stärker sie ist, desto kleiner ist der Endstrom. Ebenso verhält sich Natriumsulfat. Die Bildung von Arsensäure wächst bei Schwefelsäure sowohl als auch in Salzsäure mit der Konzentration dieser Säuren, ebenso die Bildung der arsenigen Säure.

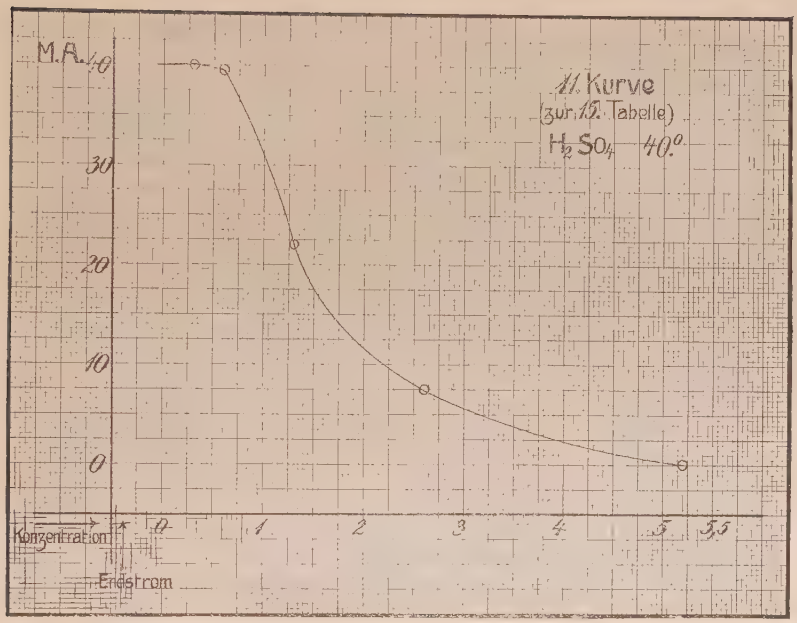


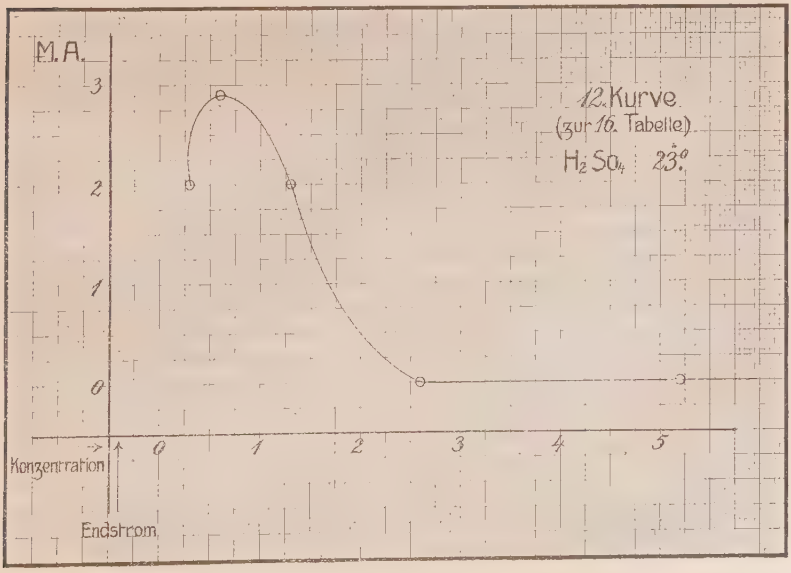

M.A.
60
50
40
30
20
10
5
1
2
3
4
5
6
7
Konzentration
Endstrom
7. Kurve
(zur 10. Tabelle)
HCl bei 39,5°


M.A.
70
60
50
40
30
20
10
1
2
3
4
5
6
7
Konzentration
Endstrom
8. Kurve
(7. u. 8. Kurve zusammen)


Milliampere
M.A.
5½
5
4
3
2
1
9. Kurve
(zur 12. Tabelle)
NaCl.
Konzentration
0,5
1
1,5
2
Endstrom


Milliampere
3½
3
2
1
0
10. Kurve
(zur 13. Tabelle)
Na2 SO4.
Konzentration
0,5
1
1,5
2
3
Endstrom


M.A.
40
30
20
10
0
11. Kurve
(zur 15. Tabelle)
H_2SO_4 40°
Konzentration
Endstrom
0
1
2
3
4
5
5.5


M.A.
3
2
1
0
12. Kurve
(zur 16. Tabelle)
H_2SO_4 23°
Konzentration
Endstrom
0
1
2
3
4
5

Das anodische Verhalten des Antimons.

Von der Annahme ausgehend, daß sich das Antimon als Verwandter des Arsens ähnlich verhalten werde, wie dieses, untersuchte ich das anodische Verhalten des Antimons. Meine Untersuchungen ergaben nun eine Reihe ähnlicher Zusammenhänge, aber auch entgegengesetzte. Im Allgemeinen kann man sagen, daß das Verhalten gegen sämtliche Elektrolyte unter allen Bedingungen ausgeprägter ist, was vielleicht seinen Grund darin haben mag, daß das Antimon metallischer ist als das Arsen. — Es war anzunehmen, daß antimonige Säure neben Antimonsäure entsteht. Der quantitative Nachweis beider beruht auf folgenden Methoden: Die Titrationsmethode der antimonigen Säure vermittels Jod zu Antimonsäure in alkalischer Lösung unter Zusatz von Natriumbikarbonat und Kalium-Natriumtartrat ist ja längst bekannt. Daß diese Methode aber auch in umgekehrtem Sinne unter gewissen Bedingungen verläuft, haben A. Kolb und Th. Formhals[6]) nachgewiesen. Die Bedingungen sind: Viel Jodkalium, viel konzentrierte Salzsäure (keine Schwefelsäure). Dann verläuft die Reaktion sofort quantitativ nach der Umsetzung:

$$Sb_2O_5 + 4\,HJ + = Sb_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O$$

Diese Methode wurde bei den folgenden Versuchen angewandt. Ich benutzte reinstes Antimon von Kahlbaum, das in vierkantigen Stangen bezogen werden kann. Mit Hilfe einer Metallsäge sägte ich ein Stück Antimon von der Gesamtoberfläche, 8,4 Quadratcentimeter ab. Bei sämtlichen Versuchen wurde das halbe Stück, mit einer Oberfläche von 4,2 Quadratcentimeter also, in den Elektrolyten getaucht.

[6]) Ueber die Einwirkung von Jodkalium und Salzsäure auf Antimonsäure, Zeitschr. f. anorg. Chem. 48. 1908. 189 ff.

Der Rest sowohl als auch die Anschmelzestelle an den Platindraht wurde mit einer Mischung von Wachs und Paraffin abgedeckt. Bei stärkerer Abnutzung des Stückes wurde ein neues Stück von gleicher Oberfläche verwandt. Das Anschmelzen geschah ähnlich wie bei dem Arsen. Am Gebläse wurde das Stück an einer Ecke weich gemacht, nachher der Platindraht glühend, dann beide leicht aneinandergedrückt. Es hängt von der Geschicklichkeit ab, mit der dieses gemacht wird, ob man große Platinverluste dabei hat. Denn wie das Arsen bildet auch das Antimon eine Platinlegierung mit niedrigem Schmelzpunkt. Wenn also das Antimonstück sehr heiß ist, kann man einen heißen Platindraht vollkommen „hinein" drücken. Um dies zu vermeiden, muß man das Antimonstück erst etwas erkalten lassen und den Platindraht nur an seiner Spitze erhitzen. Am leichtesten läßt sich der Platindraht anschmelzen, wenn er schon etwas mit Antimon legiert ist, da diese Legierung ja gleich schmilzt. Das Ganze muß am Gebläse vorgenommen werden, da der Schmelzpunkt des Antimons ziemlich hoch liegt.

Zunächst wurde als Elektrolyt Schwefelsäure bei einer konstanten Temperatur von 15^0 verwandt und zwar folgende Konzentrationen:

$5{,}07 \cdot {}^{n}/_{1}$
$2{,}26 \cdot {}^{n}/_{1}$
$1{,}13 \cdot {}^{n}/_{1}$
$0{,}56 \cdot {}^{n}/_{1}$

Die Stromspannung betrug 8 Volt. Das Ampèremeter ging sofort auf 0 zurück. Wir haben also auch hier beim Antimon die Bildung einer Schicht, die einen sehr hohen Widerstand hat. Antimon ist also in Schwefelsäure bei 15^0 anodisch unlöslich. Die gleichen Konzentrationen wurden auch bei 19^0 Temperatur verwandt, ohne daß sich das Ergebnis änderte.

Wenn man jedoch mit der Temperatur höher geht, so verändert sich das Verhalten, wie aus der 19. Tabelle ersichtlich ist.

19. Tabelle. Temperatur 47°.

Schwefelsäurekonzentration	Endstrom in M-A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jod-Verbr. in ccm	$^n/_{10}$ Thios.-Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
1,03 . $^n/_1$	$4^1/_4$	9.30	0.34	0.16	2.0	0.9	25′
2,00 . $^n/_1$	$4^1/_4$	9.30	0.34	0.12	2.0	0.7	20′
4,35 . $^n/_1$	$4^1/_4$	9.30	0.68	0.61	4.0	3.7	20′

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen: daß ein konstanter Endstrom bei konstanter Temperatur bestehen bleibt, der von der Konzentration der Schwefelsäure unabhängig ist, ferner ein Anwachsen der Menge antimoniger Säure mit steigender Konzentration, ebenso ein Anwachsen der Antimonsäuremenge.

Es wurde dann die Essigsäure als Elektrolyt verwandt. Zunächst bei einer Temperatur von 28,5°. Das Ampèremeter geht sogleich auf $2^1/_2$ Milliampère zurück.

17. Tabelle. Temperatur 28,5°.

Essigsäurekonzentration	Endstrom in M-A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jod-Verbr. in ccm	$^n/_{10}$ Thios.-Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
1,32 . $^n/_1$	$2^1/_2$	7.55	0.76	0	4.5	0	35′
2,72 . $^n/_1$	$2^1/_2$	7.55	0.84	0	5.1	0	35′

Daraus ist zu ersehen: Antimonsäure wird nicht gebildet; Zunahme der Konzentration bedingt eine Zunahme der antimonigen Säure.

Hierauf wurde die Essigsäure bei 47° und höherer Spannung als Elektrolyt verwandt.

18. Tabelle. Temperatur 47°.

Essigsäurekonzentration	Endstrom in M-A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jod-Verbr. in ccm	$^n/_{10}$ Thios.-Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0,42 . $^n/_1$	40	8.6	0.84	0	5.05	0	20′
0,73 . $^n/_1$	65	7.9	0.84	0.25	5.05	1.52	20′
1,40 . $^n/_1$	100	7.2	0.84	0.53	5.05	3.21	20′
2,95 . $^n/_1$	115	6.6	0.84	1.02	5.05	6.13	20′

Die titrierte Menge antimoniger Säure bleibt sich gleich, weil eben nur ein kleiner Teil in Essigsäure löslich ist, der bei konstanter Temperatur aber immer derselbe ist. Antimonige Säure sammelte sich unten im Gefäss. Mir kam es aber hier nur auf die Bildung der Antimonsäure an. Diese nimmt mit steigender Konzentration zu.

Hierzu Kurve 13 (Seite 49).

Wie bei den Versuchen mit Arsen wurden auch hier 250 ccm Elektrolytflüssigkeit verwandt. Um nun zu untersuchen, was durch die Elektrolyse sogleich gebildet wird und was entsteht, wenn der Endstrom durch die Zelle geht, wurde auch hier beim Erreichen des Endstromes ein bekannter Bruchteil des Elektrolyten herausgenommen und analysiert. Aus dem aliquoten Teil wurde nun berechnet, was in den 250 ccm enthalten ist. Diese Mengen sind in den Tabellen unter „1. Jod“ und „1. Thio“ angegeben. „1. Dauer“ bezeichnet die Zeit, die bis zum Erreichen des Endstromes nötig war. „2. Jod“ und „2. Thio“ bezeichnen die Gesamtmengen auf 250 ccm bezogen, die bis zum Schluß des Versuches gebildet wurden, also in der Zeit „1. Dauer“ + „2. Dauer“. „Sb in Sb_2O_3“ und „Sb in Sb_2O_5“ bezieht sich auf dieses „2. Jod“ und „2. Thio“. Aus dem ersten und zweiten Versuch ist ersichtlich, daß der Endstrom sogleich erreicht war. Es wurde dann Salpetersäure als Elektrolyt verwandt und zwar bei 29°.

20. Tabelle. Temperatur 29°.

Salpetersäurekonzentration	Endstrom in M-A.	Klemmenspannung	1. Jod $^n/_{10}$	1. Thios. $^n/_{10}$	2. Jod $^n/_{10}$	2. Thios. $^n/_{10}$	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	1. Dauer	2. Dauer
0,46 . $^n/_1$	265	3.35	—	—	0.92	2.37	5.6	14.2	31′	31′
1,00 . $^n/_1$	160	4.55	—	—	0.84	5.36	5.0	32.2	25′	25′
2,51 . $^n/_1$	105	5.65	0.76	0	0.76	5.23	4.5	31.5	2′	25′
3,80 . $^n/_1$	180	4.25	0.84	0	0.84	5.92	5.0	35.6	9′	25′

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß Antimonsäure nur dann gebildet wird, wenn der Endstrom erreicht ist; ferner

daß zunehmende Säure-Konzentration die Antimonsäurebildung erhöht. Für die Bildung antimoniger Säure gilt das bei Essigsäure Gesagte.

Die Versuche mit Salpetersäure gibt die 14. Kurve wieder (siehe Seite 49). Ferner wurde die Salpetersäure bei 47° verwandt.

21. Tabelle. Temperatur 47°.

Salpetersäurekonzentration	Endstrom in M-A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jod-Verbr. in ccm	$^n/_{10}$ Thios.-Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0,50 . $^n/_1$	340	5.50	0	4.66	0	28.0	20′
0,98 . „	370	5.55	0	10.87	0	65.3	20′
2,01 . „	360	5.55	0	13.78	0	92.9	20′
4,30 . „	205	7.40	0	15.58	0	93.6	20′

Man sieht daraus noch besser, daß die Antimonsäure-Bildung mit wachsender Konzentration zunimmt. Antimonige Säure bildet sich nur vorübergehend, um höher oxydiert zu werden. Antimonsäure ist in Salpetersäure löslich.

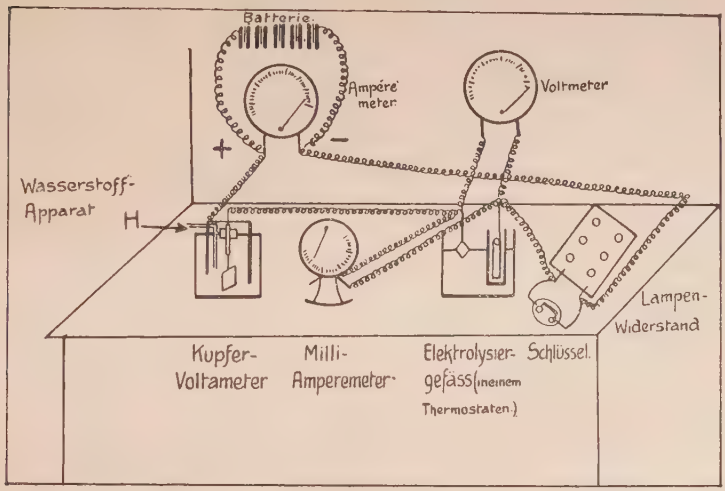
Hierzu die 15. Kurve (Seite 50).

Das anodische Verhalten des Antimons bei Salzsäure als Elektrolyten ist so stark von der Konzentration der Salzsäure abhängig, daß man jede Konzentration einzeln anführen muß. Bei 5,97 $^n/_1$ Salzsäure verläuft die Elektrolyse normal (22. Tabelle). Bei 3,00 $^n/_1$ Salzsäure aber steigt nach 15 bis 25 Minuten das Ampèremeter, (von 32 Milliampère), der Zeiger fliegt hin und her und hat 500 Milliampère ungefähr zur Mitte. Durch Ausschalten des äußeren Widerstandes wird eine Veränderung nicht erreicht. An dem Antimonstück bildet sich amorphes Antimon. Wenn man ganz ausschaltet und wieder einschaltet, zeigt das Ampèremeter die letzte Stromstärke (die höchste!) an. Reinigt man die Anode und schaltet dann ein, dann erhalten wir auch den höchsten Ausschlag, später geht aber das Ampèremeter ruckweise zu-

rück zu dem Endstrom 200, der konstant bleibt und durch Ausschalten des äusseren Widerstandes nicht beeinflußt wird.

Um diese Erscheinungen näher untersuchen zu können habe ich Anode und Kathode mit einem Voltameter und einem Milliampèremeter verbunden; außerdem habe ich ein Kupfervoltameter eingeschaltet.

Die ganze Schaltung sah dann folgendermaßen aus:



Beim Ausschalten des Stromes bleibt im Milliampèremeter ein Strom von zwei Milliampère, der aber sofort verschwindet, wenn man die Gasbläschen von der Kathode entfernt.

Die Kathode ist, obwohl sie in einem Diaphragma ist, etwas mit Antimonschwamm überzogen. Die Klemmenspannung zwischen Kathode und Anode ist, wenn man ausschaltet sehr gering, aber immerhin zu beobachten,

Verwendet man $2\,n/_1$ Salzsäure, so findet man ganz ähnliche Erscheinungen nach einiger Zeit, wenn man die Platinkathode vorher gereinigt hat. Wenn nicht, dann fliegt der Zeiger des Ampèremeters gleich hin und her. Das Milli-

ampèremeter steigt allmählich bis auf 30. Beim Ausschalten bleibt es auf 2, solange Gasblasen an der Kathode sitzen.

Die Versuchsfolge ist diese:

Temperatur 24°	Zeit:	Amp.:	Volt:	8 Volt-Batterie.
	11^{37}	200	1,6	
	11^{38}	100	5	
	11^{44}	180	2,85	
	11^{45}	170	3,3	
	12^{17}	160	4,7	
		Endstrom.		

Bei 1 $n/_1$ Salzsäure treten diese Erscheinungen nicht mehr auf.

22. Tabelle. Temperatur 22°.

Salzsäurekonzentration	Endstrom in M—A.	Klemmen Spannung	$n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mgr	Sb als Sb_2O_5 in mgr	Dauer	Ausgeschiedene Kupfermenge in mgr
1 $n/_1$	35	7.62	2.10	fast 0	12.6	0	70′	102.5
2 „	160	4.70	14.87	„	89.4	0	40′	13.09
3 „	200	6.12	68.87	0	413.9	0	35′	180.6
3 „	200	6.12	75.25	0	449.2	0	45′	228.9
3 „	200	6.12	88.61	0	532.6	0	100′	512.3
6 „	240	—	34.60	0	208.0	0	35′	162.6
6 „	240	—	39.89	0	239.7	0	35′	130.0

Die Tatsache, daß bei Salzsäure bei niedrigen Temperaturen überhaupt keine Antimonsäure nachweisbar ist, bei höheren nur in geringem Maße, während bei Salpetersäure bei höherer Temperatur keine antimonige Säure vorkommt, dürfte durch eine nachträgliche in der Lösung vor sich gehende Oxydation der wahrscheinlich primär (d. h. durch den anodischen Vorgang) allein gebildeten dreiwertigen Oxydationsstufe zu erklären sein.

Hierzu die 16. Kurve. (Seite 50.)

Bei 47° und 10 Volt verhält sich die Salzsäure ähnlich. Nur wird hier auch Antimonsäure gebildet. Die Stromschwankungen sind hier bei 5,4 $n/_1$ Salzsäure so groß, daß das Ampèremeter 1100 Milliampère zeigt.

23. Tabelle. Temperatur 47°.

Salzsäure-konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0,75 . $^n/_1$	22	9.81	0.34	0	2.02	0	20′
1.38 . „	40	9.65	1.76	0	10.60	0	20′
2,30 . „	130	8.79	54.59	0.50	328.1	2.98	40′
5,36 . „	240	7.50	229.8	0.70	1381.0	4.02	85′

Wir sehen, daß bei stärkerer Konzentration Antimonsäure gebildet wird, ebenso daß mit der Konzentration auch die Menge antimoniger Säure wächst.

Hierzu die 17. Kurve. (Seite 51.)

Hierauf wurde die Kalilauge als Elektrolyt verwandt, zunächst bei 30° und 8 Volt Spannung. Wir finden bei 2,67 $^n/_1$ Kalilauge einen Endstrom von 70 Milliampère, bei 0,70 und 0,50 $^n/_1$ nur $2^1/_2$ Milliampère Endstrom. Antimonsäure wird nicht gebildet. Antimon ist also praktisch in schwacher Kalilauge anodisch unlöslich.

24. Tabelle. Temperatur 30°.

KOH Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als S_2bO_5 in mg	Dauer
0.50. $^n/_1$	$2^1/_2$	7.5	0.80	0	4.8	0	30′
0.68 „	$2^1/_2$	7.5	0.80	0	4.8	0	30′
2.67 „	70	6.30	0.92	0	55.5	0	20′

Hierzu die 18. Kurve. (Seite 51.)

Hierauf wurde Kalilauge bei 47° untersucht.

25. Tabelle. Temperatur 47°.

KOH Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0.40. $^n/_1$	$3^1/_2$	9.51	2.69	0	16.2	0	20′
0.80 „	$3^1/_2$	9.51	3.36	0	20.2	0	20′
1.60 „	5	9.40	9.32	0	56.0	0	20′

Also: Antimonsäure wird nicht gebildet. Antimonige Säure nimmt zu mit der Konzentration.

Hierzu die 19. Kurve. (Seite 52.)

Hierauf wurden die Salze dieser Säuren untersucht; sie verhalten sich ähnlich wie diese. Zunächst Natriumnitrat.

26. Tabelle. Temperatur 30°.

$NaNO_3$ konzentration	Endstrom in M—A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jodlösung (Verbrauch in ccm)	$^n/_{10}$ Thiosulfat (Verbrauch in ccm)	Sb als Sb_2O_3 (in mg)	Sb als Sb_2O_5 (in mg)	Dauer
0,25 . $^n/_1$	185	4.1	1.55	4.25	9.3	25.6	30′
0,5 . „	230	3.5	1.68	4.32	10.1	26.0	36′
1 . „	185	4.1	1.09	3.57	6.6	21.5	30′

Am meisten antimonige Säure und Antimonsäure wird also bei 0,5 $^n/_1$ gebildet, analog der Stromstärke.

Hierzu die 20. Kurve. (Seite 52.)

Hierauf wurde Natriumnitrat bei 47° untersucht.

27. Tabelle. Temperatur 47°.

$NaNO_3$ Konzentration	Endstrom in M—A.	Klemmenspannung	$^n/_{10}$ Jodlösung (Verbrauch in ccm)	$^n/_{10}$ Thiosulfat (Verbrauch in ccm)	Sb als Sb_2O_3 (in mg)	Sb als Sb_2O_5 (in mg)	Dauer
0,25 . $^n/_1$	295	4.72	1.68	3.34	10.1	20.1	20′
0,50 . „	350	3.45	2.10	3.28	12.6	19.8	20′
1 . „	380	3.20	fast 0	3.53	0	21.2	20′

Hierzu die 21. Kurve. (Seite 53.)

Dann wurde Natriumchlorid untersucht, zunächst bei 30° und 10 Volt Spannung.

Die Versuche sind in folgender Tabelle niedergelegt.

28. Tabelle Temperatur 30° 10 Volt.

NaCl Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 (in mg)	Sb als Sb_2O_5 (in mg)	Dauer
0,5 . $^n/_1$	$3^1/_2$	9.5	0.42	0.19	2.52	1.2	20′
1 . „	$3^1/_2$	9.5	0.42	1.13	2.52	6.8	20′

Die Ausbeute an Antimonsäure wächst also mit der Konzentration.

Dann wurde Natriumchlorid bei 47° untersucht.

29. Tabelle. Temperatur 47° 10 Volt.

NaCl Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0,5 . $^n/_1$	$3^1/_2$	9.35	0	0.13	0	0.8	20′
1 . „	$3^1/_2$	9.35	0	0.22	0	1.3	20′

Erhöhte Temperatur vermindert hier also die Ausbeute, ohne den hohen Schichtswiderstand zu verringern.

Außerdem wird keine antimonige Säure gebildet: analog wie beim Arsen; wenn die Widerstandschicht gebildet ist, wird nur Antimonsäure gebildet.

Ferner wurde noch Natriumsulfat als Elektrolyt verwandt.

In den folgenden zwei Tabellen werden die Resultate niedergelegt.

30. Tabelle. Temperatur 47° 10 Volt.

Na_2SO_4 Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0,5 . $^n/_1$	$2^1/_4$	9.65	0.33	0.13	2.5	7.6	20′
1 . „	2	9.65	0.84	0.53	5.0	32.1	20′

31. Tabelle. Temperatur 30°.

Na_2SO_4 Konzentration	Endstrom in M—A	Klemmen Spannung	$^n/_{10}$ Jodl. Verbrauch in ccm	$^n/_{10}$ Thios. Verbrauch in ccm	Sb als Sb_2O_3 in mg	Sb als Sb_2O_5 in mg	Dauer
0.5 . $^n/_1$	$3^1/_2$	9.5	0.34	0	2.0	0	20′
1 „	$3^1/_2$	9.4	0.33	0	2.5	0	20′

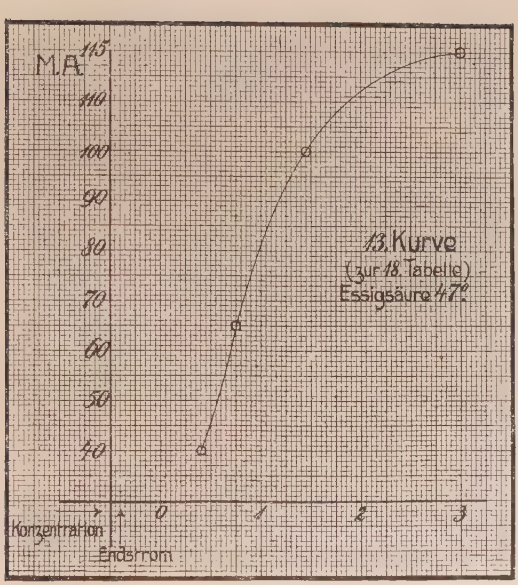
Bei höherer Temperatur wird also auch Antimonsäure gebildet.

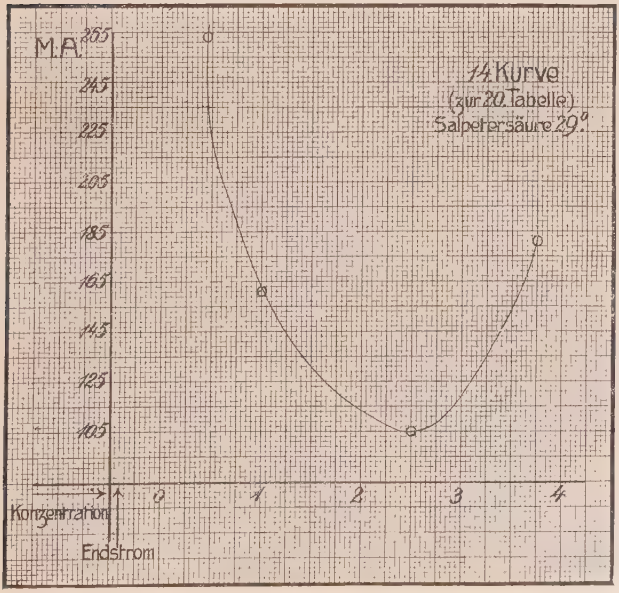
Je konzentrierter die Lösung ist, desto mehr Antimonsäure entsteht.

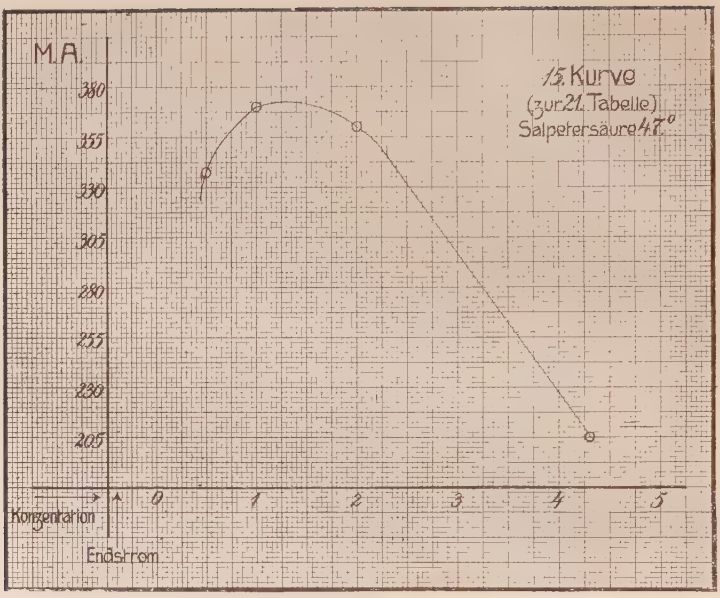
Die Ergebnisse meiner Versuche über das anodische Verhalten des Antimons lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen.

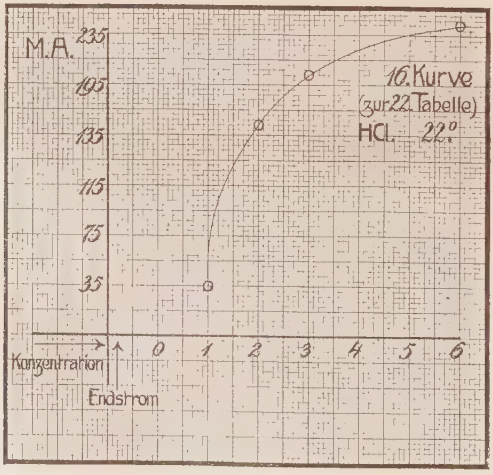
Ein Stück reines metallisches Antimon wurde bei Zimmertemperatur und auch bei höheren Temperaturen als Anode bei der Elektrolyse verschiedener Säuren und Salzlösungen und von Kalilauge verwandt. Alle Elektrolyte wurden in mehreren Konzentrationen untersucht. Es wurde die Stärke des Stromes untersucht und außerdem die Menge von antimoniger Säure und Antimonsäure gemessen. Es ergab sich, daß mit einziger Ausnahme der Salpetersäure und des salpetersaurem Natriums bei Zimmertemperatur nach kürzerer oder längerer Zeit ein sehr geringer Endstrom zu beobachten war, der nur durch die Bildung einer dünnen Schicht hohen Widerstandes an der Anode erklärt werden konnte.

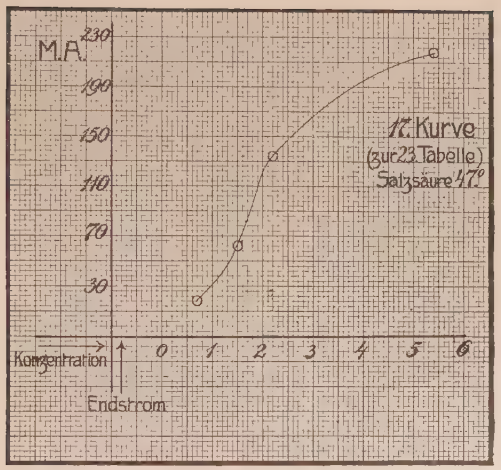
Bei Erhöhung der Temperatur ließ sich ein stärkerer Strom erzielen; diese Tatsache läßt sich ungezwungen dadurch erklären, daß die den hohen Widerstand bildende Schicht bei höherer Temperatur schneller gelöst wird und dieser Auflösungsvorgang dann für die Stromstärke maßgebend wird. Als lösend kann entweder der Elektrolyt als solcher wirken, oder die Höheroxydation des nur in geringem Maße löslichen Trioxydes zu Pentoxyd; diese kann entweder, wenn der Elektrolyt ein Oxydationsmittel ist, wie die Salpetersäure, durch diesen erfolgen oder durch den durch den Strom an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff. Die Abhängigkeit des Endstromes und der Mengenverhältnisse der gebildeten Stoffe von der Konzentration des gelösten Stoffes wurde untersucht. Bei der Benützung der Neutralsalze waren die Erscheinungen im Großen und Ganzen denen bei Benützung der entsprechenden Säuren analog.

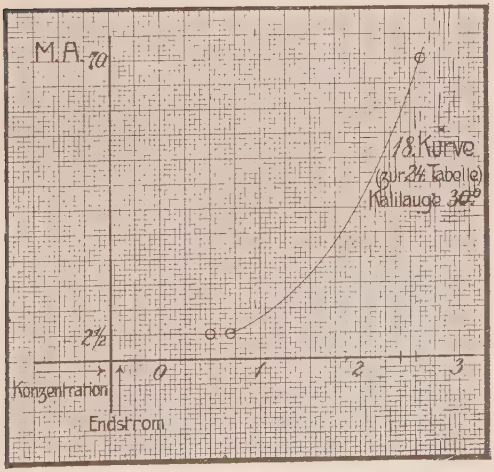

M.A.
115
110
100
90
80
70
60
50
40
13. Kurve
(zur 18. Tabelle)
Essigsäure 4%
0
1
2
3
Konzentration
Endstrom

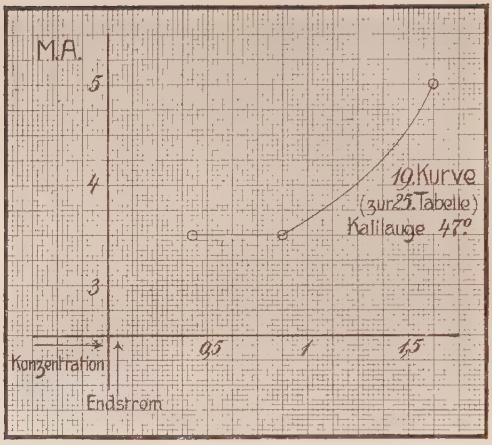

M.A.
255
245
225
205
185
165
145
125
105
14 Kurve
(zur 20. Tabelle)
Salpetersäure 29%
0
1
2
3
4
Konzentration
Endstrom

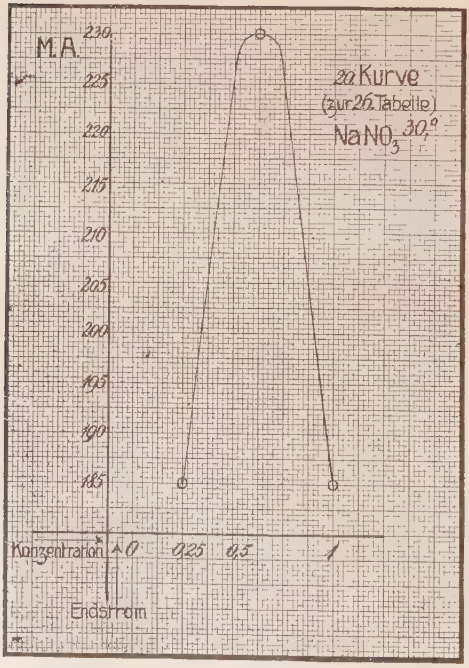

M.A.
380
355
330
305
280
255
230
205
15. Kurve
(zur 21. Tabelle)
Salpetersäure 47°
Konzentration
Endstrom
0
1
2
3
4
5

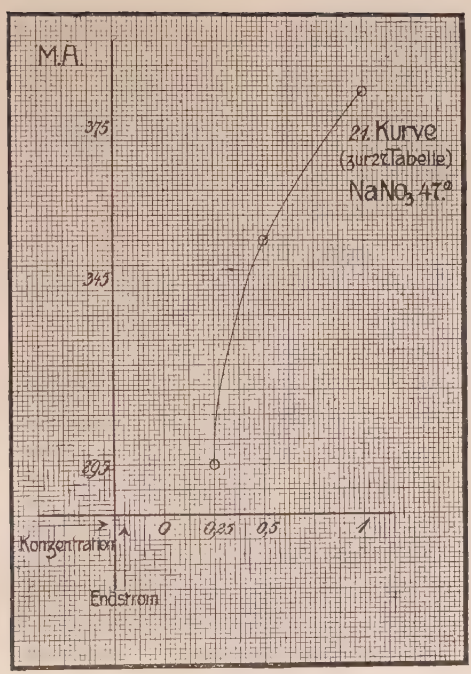

M.A.
235
195
155
115
75
35
16. Kurve
(zur 22. Tabelle)
HCl. 22°
Konzentration
Endstrom
0
1
2
3
4
5
6


M.A.
230
190
150
110
70
30
17. Kurve
(zur 23. Tabelle)
Salzsäure 47°
Konzentration
0
1
2
3
4
5
6
Endstrom


M.A.
70
18. Kurve
(zur 24. Tabelle)
Kalilauge 36°
2½
Konzentration
0
1
2
3
Endstrom


M.A.
5
4
3
19. Kurve
(zur 25. Tabelle)
Kalilauge 47°
Konzentration
0,5
1
1,5
Endstrom


M.A.
230
225
220
215
210
205
200
195
190
185
2a Kurve
(zur 26. Tabelle)
NaNO3 30°
Konzentration
0
0,25
0,5
1
Endstrom


M.A.
375
345
295
21. Kurve
(zur 2r Tabelle)
NaNO3 47°
0
0,25
0,5
1
Konzentration
Endstrom

Schluss und Zusammenfassung.

I. Die Ergebnisse meiner Untersuchung über das anodische Verhalten des Jodes lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Hundertprozentige Ausbeute*) wird erreicht bei 100 Milliampère Stromstärke bei circa 100°.
   Bei 20 Milliampère genügen 67°,
   Bei 10 Milliampère genügen 45°,
   Bei 5 Milliampère genügen schon 34°,
   um 100%ige Ausbeute zu erreichen.
2. Die Genauigkeit der Versuche hängt von der Beschaffenheit der Jodanode ab und nimmt zu mit wachsender Temperatur und abnehmender Stromstärke.

II. Die Ergebnisse über die Versuche mit Arsen sind kurz angegeben die folgenden:

1. Bei 40 Milliampère Stromstärke fand ich in alkalischer und saurer Lösung eine 100%ige Ausbeute an arseniger Säure; in saurer Lösung ausserdem eine geringe Menge Arsensäure.
2. Bei höherer Stromstärke und Zimmertemperatur entstand an der Arsenanode eine Schicht hohen Wiederstandes. Die Bildung der Arsensäure hängt von der vorherigen Bildung dieser Widerstandsschicht ab.
3. Bei Zimmertemperatur bildet sich in Schwefelsäure, Essigsäure und Salpetersäure sogleich diese Schicht, sodaß die Stromstärke sehr gering wird.

*) d. i. 100%iger Verbrauch des gebildeten Sauerstoffs zur Jodsäurebildung.

4. In Salzsäure bleiben konstante Endströme, die je nach der Konzentration größer oder kleiner sind. Je größer die Konzentration und je höher die Temperatur, desto größer sind die Endströme.
5. Natriumnitrat und Natriumchlorid verhalten sich wie die entsprechenden Säuren.
6. In Schwefelsäure verhalten sich die Vorgänge bei 40° umgekehrt wie in Salzsäure: Je stärker die Schwefelsäure ist, desto kleiner ist der Endstrom. Ebenso verhält sich Natriumsulfat.
7. Die Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure wächst in Schwefelsäure und auch in Salzsäure mit zunehmender Konzentration dieser Säuren.

III. Die Ergebnisse meiner Untersuchung über das anodische Verhalten des Antimons sind kurz die folgenden:

1. In Schwefelsäure ergab sich bei Zimmertemperatur und höherer Temperatur nach einiger Zeit und zwar bei allen Konzentrationen ein geringer Endstrom, der durch die Bildung einer dünnen Schicht mit hohem Widerstande an der Anode verursacht wird.
2. In Salzsäure und Kalilauge wächst der Endstrom mit der Konzentration des Elektrolyten bei Zimmertemperatur sowohl als auch bei höherer Temperatur.
3. In Salpetersäure tritt eine Widerstandsschicht bei gewöhnlicher und auch höherer Temperatur nicht auf, ebenso auch nicht in Natriumnitrat.
4. Bei Essigsäure tritt bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit ein geringer Endstrom auf, der unabhängig ist von der Konzentration. Bei höherer Temperatur wächst er mit der Konzentration.
5. Die Bildung von antimoniger Säure wächst mit der Konzentration der Elektrolyten bei höherer

Temperatur sowohl als auch in niederer bei Schwefelsäure, Salzsäure, Kalilauge. Sie bleibt gleich in Essigsäure und Salpetersäure.

6. Antimonsäure wird gebildet in Schwefelsäure und Essigsäure bei höherer Temperatur, mit der Konzentration dieser Säuren zunehmend. Ebenso werden geringe Mengen in Salzsäure bei höherer Temperatur gebildet.
   In Salpetersäure entsteht bei gewöhnlicher und höherer Temperatur reichlich Antimonsäure; mit der Konzentration der Salpetersäure nimmt die Ausbeute an Antimonsäure zu.
7. Die Salze verhielten sich den entsprechenden Säuren analog.

Inhaltsangabe.

	Seite
Einleitung.	5
Das anodische Verhalten des Jodes	8
Kurze Zusammenfaßung der Joduntersuchungen	13
Kurven zu den Versuchen mit Jod	14
Das anodische Verhalten des Arsens.	17
Die Rosenthaler'sche Methode zur Bestimmung von arseniger und Arsensäure	18
Prüfung dieser Methode	18
Verbesserung dieser Methode	20
Ableitung der Formel für die prozentuale Ausbeute	21
Versuche mit Natronlauge	22
Die Bildung einer Schicht mit hohem Widerstande	22
Untersuchung in Schwefelsäure,	25
in Essigsäure,	26
in Salpetersäure,	26
in Salzsäure,	27
in Natriumnitrat,	27
in Natriumchlorid und in Natriumsulfat	28
Quantitative Betrachtung der durch die Widerstandsschicht herbeigeführten Vorgänge	29
Versuche mit Salzsäure	30
mit Schwefelsäure	32
Ergebnisse der Versuche mit Arsen	33
Kurven zu den Versuchen mit Arsen	34
Das anodische Verhalten des Antimons	38
Versuche mit Schwefelsäure	39
mit Essigsäure	40
mit Salpetersäure	41
mit Salzsäure	42
mit Kalilauge	45
mit Natriumnitrat	46
mit Natriumchlorid	46
mit Natriumsulfat	47
Ergebnisse der Versuche mit Antimon	48
Kurven zu den Versuchen mit Antimon	49
Schluß und Zusammenfassung	54

Lebenslauf.

Ich, Siegfried Berberich, bin am 6. Juli 1891 in Hanau (Main), Provinz Hessen-Nassau, geboren als Sohn des Kaufmanns Julius Berberich und dessen Ehefrau Jeanette. Ich besuchte die Oberrealschule in Hanau bis zum Frühjahre 1909 und bezog nach bestandenem Abiturium die Ludwigs-Maximilians-Universität in München, an der ich ohne Unterbrechung acht Semester immatrikuliert war. Neben naturwissenschaftlichen, besonders chemischen Studien, oblag ich auch noch vier Semester lang philosophischen Studien. Im Jahre 1911 bestand ich das chemische Verbandsexamen und arbeitete seit dieser Zeit am „Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München“ an meiner Doktorarbeit: „Über das anodische Verhalten des Jodes, Arsens und Antimons. Die Namen meiner hochverehrten Universitätslehrer sind in alphabetischer Folge diese: Brentano, Diekmann, v. Goebel, Graetz, v. Groth, Kutscher, Th. Paul, Pauly, Petersen, Pfänder, v. d. Pfordten, Prandtl, Exc. Röntgen, v. Schwerin, Simon.